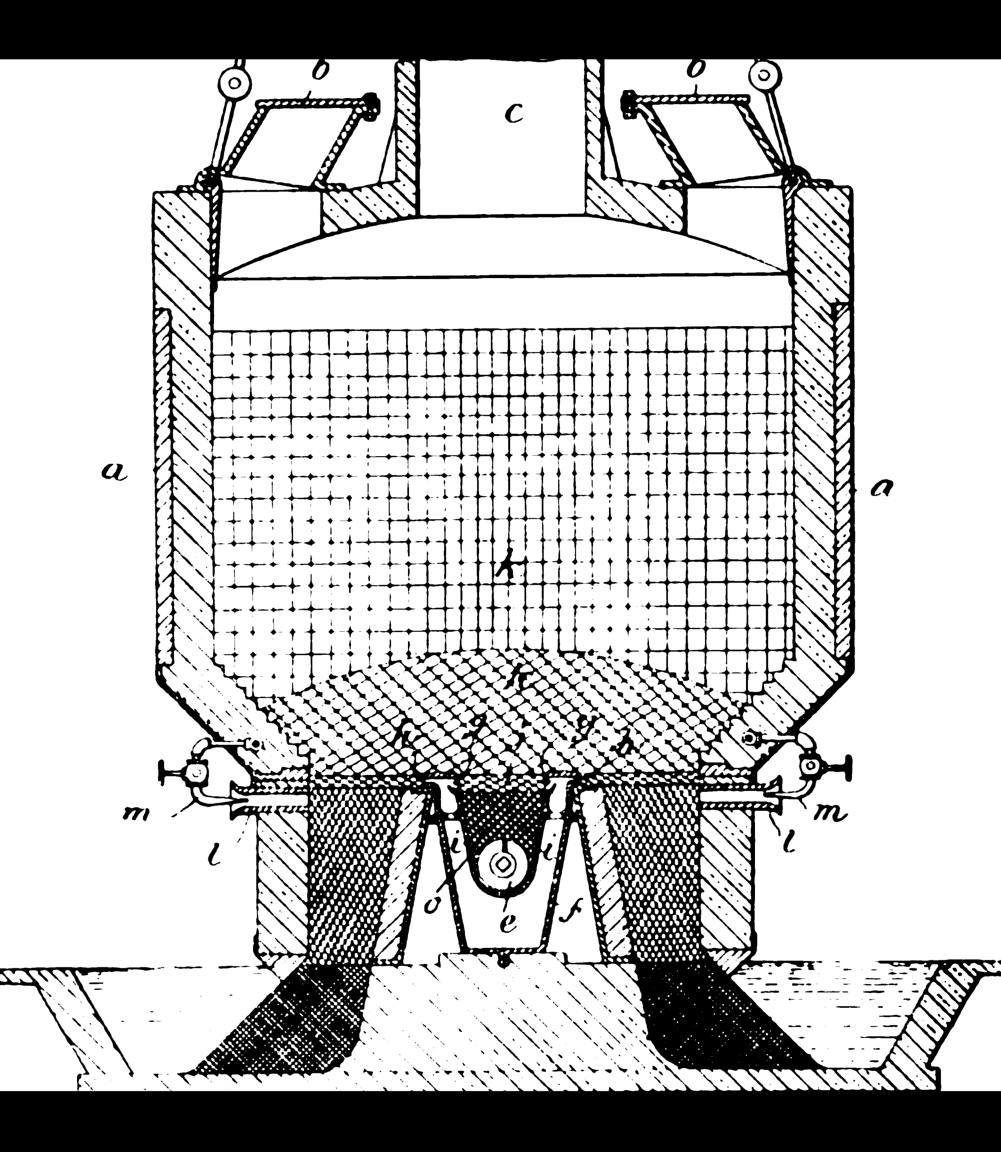
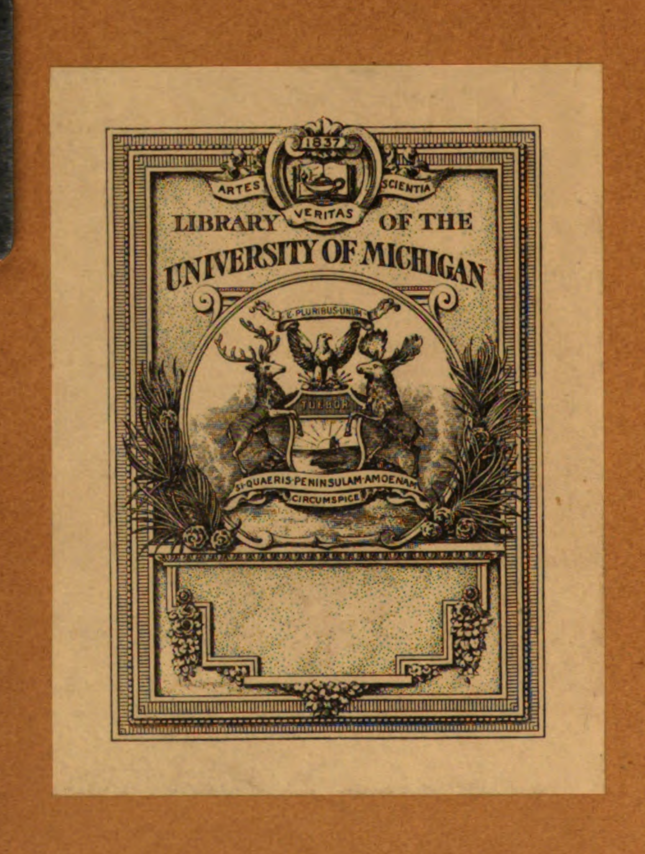


Jahresbericht über die Leistungen der chemischen ...

Johannes Rudolf Wagner, Ferdinand Fischer, Paul F. Schmidt, Berthold Rassow, Friedrich Gottschalk


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1900.

XLVI. Jahrgang oder Neue Folge XXXI. Jahrgang.

Bearbeitet von

Dr. Ferdinand Fischer

Professor an der Universität in Göttingen.

(Jahrgang I bis XXV von R. v. Wagner.)

---

1. Abtheilung: Unorganischer Theil.

Mit 249 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1901.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

(Seite 5 bis 95.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

II. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 96 bis 247.)

III. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Kalk.

(Seite 248 bis 300.)

IV. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

(Seite 301 bis 528.)

V. Gruppe.

Apparate u. dgl.

(Seite 529 bis 564.)

Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

Acetylen (Halle)	*Acetyl.*
Analyst (The) (London)	*Anal.*
Annalen der Landwirthschaft	*Ann. Landw.*
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	*Ann. Phys.*
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	*Ann. Glaser*
Annales agronomiques	*Ann. agr.*
— de chimie et de physique	*Ann. chim.*
— des Mines (Paris)	*Ann. min.*
— industrielles (Paris)	*Ann. ind.*
Apothekerzeitung (Berlin)	*Apoth.*
Archiv der Pharmacie	*Arch. Pharm.*
— für Hygiene	*Arch. Hygiene*
Archives de pharmacie	*Arch. ph.*
Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg)	*B. Brauer.*
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	*Bayer. Ind.*
Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie	*Beibl. Phys.*
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	*Bergh. J.*
Berg- und hüttenmännische Zeitung (Leipzig)	*Berghzg.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*Ber. deutsch.*
— der österr. Gesellschaft z. Förder. d. chem. Industrie	*Ber. österr.*
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	*Bl. Zucker.*
Böhmische Bierbrauer (Der)	*Böhm. Bier.*
Brewer's Journal (The)	*Brew. J.*
Bulletin de l'Académie royale de Belgique	*Bull. Belg.*
— de l'Association belge des Chimistes	*Bull. Assoc.*
— de la Société chimique de Paris	*Bull. chim.*
— - - - d'Encouragement (Paris)	*Bull. encourag.*
— - - - ind. de Mulhouse	*Bull. Mulh.*
— - - - ind. de Rouen	*Bull. Rouen.*
— - - - de l'industrie minérale (St. Etienne)	*Bull. min.*
— - - Station agricole exp. de Gembloux	*Bull. Gembl.*
Bulletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci	*Bull. Fizice.*
Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abtheil.	*C. Bakt.*
— für die Textilindustrie (Berlin)	*Centr. Text.*
Chemical News (The) (London)	*Chem. N.*
— Trade Journal	*Chem. Trad.*
Chemikerzeitung	*Chemzg.*
Chemische Industrie (Die)	*Chem. Ind.*
Chemisches Centralblatt	*Chem. Centr.*
Chemische Revue	*Chem. Rev.*
Comptes rendus (Paris)	*C. r.*
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	*C. miner.*
Corps gras industriels (Les)	*Corps gras*

Deutsche Bierbrauer	*D. Bierbr.*
— Chemikerzeitung	*D. Chemzg.*
— Kohlenzeitung	*D. Kohlen.*
— Zuckerindustrie (Die) (Berlin)	*D. Zucker.*
Dingler's polytechnisches Journal	*Dingl.*
Elektrochemische Zeitschrift	*Elektrochem.*
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	*Elektrotechn.*
Engineer (London)	*Engineer*
Engineering (London)	*Engineering*
— and Mining Journal (New-York)	*Eng. Min.*
Färberzeitung	*Färbz.*
Fischer's Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	*J.*
Gambrinus (Wien)	*Gambr.*
Gastechniker (Wien)	*Gastechn.*
Gasworld (The) (London)	*Gasw.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. ital.*
Génie civil (Le) (Paris)	*Génie*
Gerber (Der)	*Gerber*
Glückauf (Essen)	*Glf.*
Hopfenlaube (Die)	*Hopfenl.*
Hopfenzeitung (Allgemeine)	*Hopfzg.*
Industries & Iron (London)	*Industries.*
Iron Age (The) (New-York)	*Ironag.*
Iron and Coal Trades Review	*Iron Coal*
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	*Jernk.*
Journal des fabricants de sucre et des destillateurs	*J. sucre.*
— de pharmacie et de chimie	*J. pharm.*
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	*J. russ.*
— für Gasbeleuchtung	*J. Gasbel.*
— für Landwirthschaft	*J. Landw.*
— für praktische Chemie	*J. prakt.*
— of Gaslighting	*J. Gaslight.*
— of the American Chemical Society (Easton)	*J. Amer.*
— of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa (Johannesburg)	*J. Metall.*
— of the Chemical Society	*J. Soc.*
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	*J. Frankl.*
— of the Society of Arts	*J. Arts*
— of the Society of Chemical Industry (London)	*J. Chemical*
— of the Society of Dyers and Colourists	*J. Colour.*
— of the Iron and Steel Institute	*J. Iron*
Landwirthschaftliche Jahrbücher (Berlin)	*Landw. Jahrb.*
— Versuchsstation (Die)	*Landw. Vers.*
Liebig's Annalen der Chemie	*Lieb. Ann.*
Metallotechnische Revue (Berlin)	*Metall. Rev.*
Milchzeitung	*Milchzg.*
Mittheilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin	*M. Berlin.*
— des bayrischen Gewerbemuseums	*M. bayer. G.*
— der Oesterr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	*M. Brauer.*
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	*M. Wien.*
Monatshefte für Chemie	*Monat. Chem.*
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	*M. Textil.*
Moniteur scientifique (Paris)	*Mon. sc.*
Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	*Montan*
Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie	*Oesterr. Woll.*
Oesterreichische Chemikerzeitung (Wien)	*Oesterr. Chemzg.*
— Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	*Oesterr. Bergh.*

Oesterreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie (Wien)	*Oesterr. Zucker.*
Papierzeitung (Berlin)	*Papierzg.*
Pharmaceutische Centralhalle	*Ph. Centrh.*
— Rundschau (New-York)	*Ph. Rundsch.*
— Zeitung (Berlin)	*Pharmzg.*
— — für Russland	*Ph. Russ.*
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	*Pol. C.*
Proc. of the Royal Soc. of London	*Proc.*
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	*Prot. Petersb.*
Revue de chimie industrielle (Paris)	*Rev. ind.*
— de chimie analytique appliquée (Paris)	*Rev. anal.*
— universelle des Mines (Lüttich)	*Rev. univ.*
Rigasche Industriezeitung	*Riga Indzg.*
School of Mines Quarterly	*School Min.*
Schwäbische Bierbrauer (Der)	*Schwäb. Bier.*
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	*Seifenf.*
Société industrielle du Nord de la France	*Soc. France*
Sprechsaal (Der)	*Sprechs.*
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	*Stahleisen*
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	*Staz. ital.*
Stevens Indicator (The) (Hoboken)	*Stevens*
Sucrerie indigène (La)	*Sucr. ind.*
— belge	*Sucr. belg.*
Sugar cane	*Sugar*
Technische Blätter (Prag)	*Techn. Bl.*
Technologiste (Le)	*Technol.*
Technology Quarterly (Boston)	*Techn. Q.*
Tekniske Forening (Copenhagen)	*Tekn. For.*
Teknisk Tidskrift	*Tekn. Tids.*
Textile Colorist (Philadelphia)	*Text. Color.*
— Manufacturer	*Text. Man.*
Thonindustriezeitung	*Thonzg.*
Transact. of the American Inst. of Mining Engineers	*Transact.*
Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch	*Trudy russk.*
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleisses	*Verh. Gewerbfl.*
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	*Ver. Gesundh.*
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	*V. öffent.*
Weinlaube (Die)	*Weinlaube*
Western Brewer (The) (Chicago)	*West. Br.*
Wochenblatt für Papierfabrikation (Bieberach)	*W. Papier.*
Wochenschrift für Brauerei	*W. Brauer.*
Zeitschrift für angewandte Chemie	*Z. angew.*
— für analytische Chemie	*Z. anal.*
— für anorganische Chemie	*Z. anorg.*
— für Carbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung	*Z. Carbid.*
— für physikalische Chemie	*Z. physik.*
— für physiologische Chemie	*Z. physiol.*
— für Biologie	*Z. Biol.*
— für Hygiene	*Z. Hyg.*
— für angewandte Mikroskopie	*Z. Mikrosk.*
— für öffentliche Chemie	*Z. öffentl.*
— für das gesammte Brauwesen	*Z. Brauw.*
— für Spiritusindustrie	*Z. Spirit.*
— für Zuckerindustrie in Böhmen	*Z. Böhmen*
— des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches	*Z. Zucker.*
— des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker	*Z. akad.*

1*

Zeitschrift (allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	*Z. Bierbr.*
— für die gesammte Kälteindustrie	*Z. Kälte.*
— für die gesammte Kohlensäure-Industrie	*Z. Kohlensäure*
— für comprimirte und flüssige Gase	*Z. Gase*
— für Elektrochemie	*Z. Elektr.*
— des Vereins deutscher Ingenieure	*Z. Ingen.*
— des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	*Z. Oberschl.*
— für praktische Geologie	*Z. Geol.*
— der deutschen geologischen Gesellschaft	*Z. geologisch.*
— für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	*Z. Bergh.*
— für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel	*Z. Unters.*

Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.

Meter	*m*	Hektokilogr. (100 k)	*hk*
Centimeter	*cm*	Kilogramm	*k*
Millimeter	*mm*	Gramm	*g*
Cubikmeter	*cbm*	Milligramm	*mg*
Hektoliter	*hl*	Hektowärmeeinh. (100 w)	*hw*
Liter	*l*	Wärmeeinheit	*w*
Cubikcentimeter	*cc*	Meterkilogramm	*mk*
Tonne (1000 k)	*t*	Pferdestärke	*Pf.*

I. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

Holz, Torf, Kohle, Koks.

Braunkohlen Griechenlands. Nach Mittheilung von Zengellis auf dem Wiener Congress finden sich Braunkohlen im Neogen, bez. Miocän. Durchschnittsproben von den im Betrieb stehenden Braunkohlenlagern ergaben lufttrocken:

	Braunkohle von			
	Kumi	Oropos	Aliverion	Herakleion
C	44,04	38,99	40,24	57,01
H	5,17	4,03	3,32	3,91
N	1,64	2,51	0,97	0,79
S	2,44	1,21	0,64	2,15
Asche	20,09	19,44	7,59	4,74
Feuchtigkeit	14,92	13,72	18,69	13,02
Koksausbeute	51,60	50,09	48,70	58,60
Heizwerth	5076 w	4764 w	4994 w	6238 w

Der Brennwerth wurde mit Fischer's Calorimeter (J. 1899, 6) ermittelt. (Vgl. J. 1899, 11.)

Braunkohlen aus Bosnien nach G. Hattensaur (Bergh. J. 1899):

	Majevica	Vaselovac	Gusti Teslik	Micic Potok	Jablan Potok
Hygroskopisches Wasser	1,85	1,80	14,90	19,00	17,10
Asche	9,55	9,70	8,50	9,35	8,10
Kohlenstoff	69,07	66,27	56,11	49,02	48,75
Wasserstoff	4,71	4,55	3,92	3,83	3,71
Sauerstoff und Stickstoff	14,82	17,68	16,57	18,80	22,34
Sulfatschwefel	0,84	0,11	0,15	1,36	0,41
Verbrennlicher Schwefel	2,66	9,15	1,09	2,23	4,26

Braunkohle aus Nagy-Kovacsi bei Budapest, untersucht von G. Hattensaur:

Hygroskopisches Wasser	13,10 Proc.
Asche	15,55
Kohlenstoff	48,48
Wasserstoff	3,65
Sauerstoff und Stickstoff	19,22
Sulfatschwefel	0,17
Verbrennlicher Schwefel	6,26

Schlagwetterexplosion und Sicherheitslampen. Nach J. Mayer (Oesterr. Bergh. 1900, 83) können auf den Flammendurchschlag von Einfluss sein: die chemische Zusammensetzung des Grubengases, bez. der grössere oder geringere Gehalt von CO_2 im Verhältnisse zum Gehalte von CH_4, das benutzte Benzin, die Füllung der Lampe und ihre Erhitzung bei den Erprobungen, insbesondere noch die Beschaffenheit der Drahtkörbe und Drahtsiebe und dergl.

Kohlenlager an der Lippe. Die Gegend nördlich von der Stadt Dortmund nach dem Flüsschen Lippe zu wird jetzt für den Kohlenbergbau erschlossen. In den letzten Jahren sind hier umfangreiche Bohrungen nach Kohlen zum grössten Theile von Erfolg gekrönt worden. In diesem neuen Kohlengebiete liegen die Kohlen meistens recht tief; sie sind jedoch durchweg von guter Beschaffenheit. An den meisten Stellen hat man die Gewinnung der Kohlen noch nicht vorgenommen, nur der „Georgs-Marien-Bergwerks- und Hüttenverein“ lässt seit 1898 bei Werne zwei Schächte niederbringen.

Steinkohlen in Holland. Nach F. Büttgenbach (Oesterr. Bergh. 1900, 81) ist in der Provinz Limburg ein ausgedehntes Kohlenlager festgestellt.

Russische Kohle. Braunkohle aus dem Moskauer Becken (Förderung 177 000 t) enthält 13 bis 25 Proc. Asche und 2 bis 4 Proc. Schwefel. (Berghzg. 1900, 596.)

Kohlen in Portugal. Ausser dem festen Anthracit von S. Pedro da Cova, dessen Lager 2000 ha einnehmen, ausser dem mürben von S. Pejao, der auf 11 Mill. t berechnet wird, und den Ligniten von Leiria, sind die Steinkohlengruben des Cabo Mondego zu erwähnen, die, als ungemein reichhaltig geltend, jährlich leicht 80 000 bis 100 000 t sehr guten Brennstoff liefern können.

Kohlen in Peru. Im Norden der Republik sind bedeutende Steinkohlenlager festgestellt.

Braunkohlen auf den Philippinen enthalten ziemlich viel Pyritschwefel. Die erste Entdeckung von dem Kohlenvorkommen wurde im J. 1827 auf der Insel Zebu gemacht, dieser folgten solche auf der Insel Mindanao, ferner in verschiedenen Provinzen von Luzon (Abra, Camarines, Batan, Sorrogon), sowie einer ganzen Reihe anderer Inseln. (Berghzg. 1900, 549.)

Kohlen in Japan. Der District von Ishijiro in der Provinz Ivaki im Nordosten Japans besitzt sehr reiche Kohlenfelder. Von den vielen Gruben sind die bedeutendsten diejenigen von Uoda und Naigo. Die Flötzausdehnung der Uodagrube beträgt 254 ha und die der Naigogrube 860 ha. Jene steht seit Ende 1885 im Betrieb und hat seitdem 399 500 t Stückkohlen und 18 000 t Klarkohlen geliefert; die Förderung kann 12 000 t monatlich erreichen. Die Naigogrube ist erst kürzlich eröffnet und ihre Production noch nicht bekannt; doch glaubt man, dass sie bald 500 000 t jährlich wird produciren können. Das Uoda-

feld enthält ungefähr 5 Mill. t, so dass 50 Jahre lang 100 000 t gefördert werden kann. (Echo 1900.)

Kohlen in China. Nach v. Richthofen (1870) nehmen die Kohlenfelder Ostshansis 34 950 und diejenigen Westshansis 51 780 qkm ein; jene enthalten magere, diese fette Steinkohlen. Ueberall kommen mit ihnen zusammen Eisenerze vor. Die Kohlen sind von ausgezeichneter Beschaffenheit. Die Abbauverhältnisse sind so günstig, dass Kohle und Erze sehr billig gewonnen werden können, selbst mit den heutigen primitiven Betriebseinrichtungen. In manchen wenig tiefen Gruben wird die Kohle für 0,5 Mk. die Tonne gewonnen; zwei 70 und 100 m tiefe Schächte förderten für 1,5 und 2,5 Mk. Von den vielen Gruben Shansis und Honans besitzt keine bedeutende Teufe, aber der Production stehen mangelnde Verbindungswege hindernd im Wege.

Nach anderen Angaben (Berghzg. 1900, 507) ist die Verwerthung der Steinkohle in China, wenigstens im Norden und im Westen des grossen Reiches, älter als in Europa, da sie auf mehr als 1000 Jahre zurückgeht. Dafür ist in dem letzten Jahrhundert die Ausbeutung der Kohle in China gewaltig hinter den europäischen Verhältnissen zurückgeblieben, und mit einer Ausnahme steht der chinesische Kohlenbergbau bis heute auf einem höchst primitiven Standpunkt. Dicht bei Peking soll nach den Berichten einiger Reisender unter den Kaisern der Ming-Dynastie Kohle für den Gebrauch im kaiserlichen Palaste gewonnen worden sein. Ausser in der Umgebung von Peking kommen ungeheure Kohlenlager in der Provinz Schan-si vor. Richthofen schätzt allein im südlichen Theile dieser Provinz den Reichthum der über 634 deutsche Quadratmeilen ausgedehnten Anthracitlager auf einen Gehalt von 630 Milliarden Tonnen. Diese Kohlenfelder sind aber nur ein geringer Theil der über das gesammte China verbreiteten Reichthümer, die besonders noch in den Provinzen Honan, Schantung, Sz'tschwan und Yünnan vorkommen.

Nach Drake's (Oesterr. Bergh. 1900, 483) Bericht über die Kohlenfelder von Tse-chau der Provinz Shan-si beträgt in Tse-chau die durchschnittliche Mächtigkeit des Flötzes nicht weniger als 7 m; an einigen Stellen wird sie aus einem Schacht von 100 m Tiefe gefördert. Streifen von Schieferkohle sind in dem Theile, der bearbeitet wird, häufig, doch wird unreine Kohle nicht zu Tage gebracht. Drake schätzt, dass um Tse-chau herum beiläufig 300 Millionen Tonnen Kohlen liegen, und bemerkt, man müsse bedenken, dass dieses Gebiet nur ein kleines Stück des zerrissenen Randes der grossen Kohlenfelder Shan-sis ist. Unter dem grössten Theile Shan-sis liegen mächtige Kohlenfelder. Alle Tse-chau-Kohle ist Anthracit, und hart genug, um jedes Gewicht im Hochofen zu ertragen; der Schwefelgehalt ist durchwegs niedrig, der an Asche ebenfalls.

Die Kohlengewinnung auf der Insel Sacchalin (gegenüber der Mündung des Amur) entwickelt sich nach Kleye (Oesterr. Bergh. 1900, 575) lebhaft; die Ausfuhr betrug 1893 erst

700 000 Pud, 1899 schon 2 300 000 Pud (37 700 t). Die Kohle von Due hatte folgende Zusammensetzung:

Feuchtigkeit (Wasser)	1,71	Proc.
Asche	1,56	
Schwefel	0,17	
Kohlenstoff	83,39	
Wasserstoff	5,60	
Sauerstoff und Stickstoff	7,57	
Koksausbeute	65,00	

Kohlen auf Spitzbergen. Nach Mewius (Berghzg. 1900) finden sich Steinkohlen und Braunkohlen besonders an der Westseite. Auf der Báreninsel sind Steinkohlenflötze von bedeutender Mächtigkeit festgestellt.

Selbstentzündung von Steinkohlen bespricht D. Irving oberflächlich (Gasw. 1900, 338).

Lagerung und Selbstentzündung der Steinkohlen bespricht Söhren (J. Gasbel. 1900, 905) unter Berücksichtigung der bisherigen Arbeiten (J. 1899, 13). Darnach sind an die Mitglieder des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern und einige Werke, die grössere Bestände an Kohlen zu lagern genöthigt sind, Fragebogen versandt. Von 600 bis 700 ausgesandten Fragebogen sind 233 beantwortet zurückgekommen. Die Ergebnisse der Fragebogen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Kohlensorten	Zahl der		Selbstentzündung			Schutthöhe für Gaskohlen			Schutthöhe für Kesselkohlen		
	Gaskohlen	Kesselkohlen	Gaskohlen	Kesselkohlen	davon versich. W.	grösste	mittlere	niederste	grösste	mittlere	niederste
						m	m	m	m	m	m
Westfalen	63	69	17	—	7	4,5	3,18	1,5	3,5	2,50	1
Saar	42	7	—	—	—	7	4,60	1,5	3	2,86	1,5
Sachsen	8	7	—	—	—	5	3,86	2	3	1,81	1
Schlesien	17	14	1	—	—	6	3,43	1	3	2,43	1
England	17	8	12	—	7	6	4,50	2	4	3,38	1
Mähren	5	1	—	—	—	4	3,4	2,5	2,5	2,5	2,5
Böhmen	1	5	—	2	—	2,5	2,5	2,5	3	2,4	2
Belgien	1	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—
Verschiedene	34	5	3	3	3	—	—	—	—	—	—
Summe	188		34	5	18						

Die Fragebogen selbst geben wenig Aufschluss über Entstehung einer Selbstentzündung des Kohlenlagers, weil die Vorbedingungen nicht recht bekannt sind und nur Vermuthungen angeführt werden können. Es ist daraus zu entnehmen, dass im Grossen und Ganzen Vorkehrungen gegen Selbstentzündung der Kohlenlager nur in wenigen Fällen angewendet werden, Lüftungsröhren werden bis auf drei oder vier Fälle

nicht mehr angewendet, diejenigen Werke, bei denen Vorsichtsmaassregeln angewendet werden, bedienen sich sämmtlich der eisernen Untersuchungsröhren oder Stäbe, deren Wärme als Maassstab für zu treffende Vorsichtsmaassregeln gilt. — Zu erwähnen sind die Vorschriften nachstehender Werke: Die Deutsche Continental-Gasgesellschaft in Dessau hat bereits im J. 1892 auf Grund eines in M.-Gladbach vorgekommenen Brandes zwei Verfügungen an die Dirigenten ihrer Werke erlassen. In die Kohlenlager sollen in Abständen von 6 m schmiedeiserne $1^1/_2$zöllige Gasröhren mit starker Stahlspitze, nicht durchlöchert, aufgestellt werden, die am oberen Ende mit einer abnehmbaren Kappe oder Pfropfen geschlossen sind, mindestens einmal wöchentlich sollen die Temperaturen in den Röhren durch Thermometer gemessen werden, die mindestens $^1/_4$ Stunde darin bleiben müssen, während auch die Verschlusskappen lose aufgesetzt werden. Die Temperaturen werden dabei in das Betriebsbuch eingetragen. Sächsische und westfälische Kohlen dürfen nicht über 3 m hoch gestapelt werden, englische und schlesische Kohlen können aber bis 4 m hoch gestapelt werden. Kohlen, welche sich als besonders schwefelhaltig erweisen, sind möglichst gesondert zu lagern, keinesfalls über 3 m hoch zu schütten. — Wenn thunlich, ist die Bildung getrennter Kohlenlager zu empfehlen durch Einziehung von 1,5 bis 2 m hohen Zwischenwänden; erlaubt es die Oertlichkeit nicht, dann sind an Stelle dieser Wände solche von Stückkohlen zu errichten. Holzstiele zur Unterstützung der Dachconstruction müssen bis zur vollen Höhe des Kohlenlagers mit Mauerwerk derart umkleidet sein, dass zwischen Holz und Stein eine genügende Luftschicht bleibt; auch ist darauf zu achten, dass keine Holzstücke, Karrendielen, Unterlaghölzer o. dgl. in das Kohlenlager gerathen. Auf das Einfahren etwa erst ankommender Kohle ist die grösste Aufmerksamkeit zu verwenden. — Trotz dieser Vorkehrungen sind mehrere Brände entstanden, welche Veranlassung gaben, dass die Messröhren nur in 3 m Abstand zu stehen kommen und die Temperaturen täglich gemessen werden, seit dieser Zeit sei dann kein Kohlenbrand mehr entstanden. — Die Berliner städtischen Gaswerke haben ebenfalls Eisenrohre, aber mit durchbohrten Wandungen, in die Kohlenlager eingesetzt; es werden dazu 3zöllige Röhren in 8 bis 10 m Entfernung verwendet. Luftschlote werden nicht verwendet. Die Beobachtungen werden in das Betriebsbuch eingetragen. Neue Kohlen dürfen nicht auf alte geschüttet werden, und eine Trennung der Haufen in Abstand von 3,77 m ist vorgesehen. — Bei den englischen Gaswerken in Berlin, deren Kohlen im Freien in einer Höhe von 9 m, in Ausnahmefällen sogar bis 14 m hoch lagern, sind Lüftungseinrichtungen vorhanden. — Die Berliner Elektricitätswerke lagern ihre Kohlen ebenfalls im Freien, und laut polizeilicher Vorschrift 6 m hoch, früher bestanden Entlüftungsvorrichtungen in den Kohlenlagern in 6 bis 8 m Entfernung, da diese einen ausgebrochenen Brand beförderten, werden jetzt ebenfalls unten geschlossene Gasröhren eingetrieben, deren Temperatur zweimal in der Woche gemessen wird. — Auch die Kopenhagener

Werke wenden Eisenstäbe an, deren Temperatur alle 8 Tage gemessen wird; tritt eine Temperaturerhöhung auf 40 bis 50° ein, werden die Wärmemessungen öfter vorgenommen, und steigert sich die Wärme, geht man zur Verarbeitung des Lagers über. — Das Hamburger Werk in Grasbrook gebraucht die Vorsicht, die Kohlen nur 20 cm hoch zu schütten und dann 24 Stunden liegen zu lassen, ehe neue Kohlen aufgeschüttet werden; dieselbe Vorsicht wird auch in Stockholm beachtet, nur ist hier die Schütthöhe 0,6 m. Beachtenswerth ist ferner die Mittheilung des Gaswerks Hannover, wo bei einer eingetretenen Erwärmung die heissen Kohlen mittels eines Dampfkrahns herausgeholt werden. — Als erkennbare oder vermeintliche Gründe für die Selbstentzündung werden von den 39 Werken, die Brandschaden erlitten hatten, folgende Angaben gemacht:

12	Werke	geben als Grund nasse Kohlen an,
3	„	staubförmige Kohlen,
2	„	staubförmige und nasse Kohlen,
1	„	schwefelhaltige Kohlen,
3	„	nasse und schwefelhaltige Kohlen,
1	„	Schüttung von Saar- auf Ruhrkohlen,
2	„	durch Entlüftungskanäle,
4	„	Wärme des Schornsteinkanals,
1	„	Wärme der Dampfleitung,
10	„	verzeichnen den Brand ohne Angabe von Gründen.

Die meisten Feuerversicherungen lassen nur eine Schütthöhe von höchstens 2,5 m zu.

Torfuntersuchung. H. Bornträger (Z. anal. 1900, 694) empfiehlt besonders für Torfdestillateure Bestimmung der Rohfaser, der Humussäure und des Stickstoffs. Torf enthält 5 bis 50 Proc. Humussäure, Casseler Braun 97 bis 98 Proc.

Bestimmung des Schwefels in der Kohle. S. A. Ginzburg (Farmaz. Westn. 1900, 168) bezeichnet als „schädlichen" Schwefel nur den in Form von Pyrit vorkommenden, während der organische Schwefel nicht in Betracht kommen soll; das ist nicht richtig (J. 1899, 15).

Vanadin in Kohlenasche. Nach J. Mingaye (Eng. Min. 69, 554) enthält die Asche von Kohlen aus Neu-Süd-Wales bis 0,12 Proc. Vanadin, aber keine Edelmetalle.

Zur Beurtheilung von Gaskohlen will J. Rhodin (J. Chemical 1900, 12) etwa 100 g Kohle in einem gläsernen Apparate entgasen. Es wird dazu bemerkt, dass solche Versuche technisch werthlos sind.

Gewinnung und Verarbeitung von Torf nach P. Lopatin (D. R. P. Nr. 106020).

Torfstechmaschine von R. Brosowsky (D. R. P. Nr. 110602). — Vorrichtung zum Zerkleinern von Torf von H. Kerrinnes (D. R. P. Nr. 106710, 108631 u. 111937), dadurch gekennzeichnet, dass der Torf durch einen mit sich drehenden

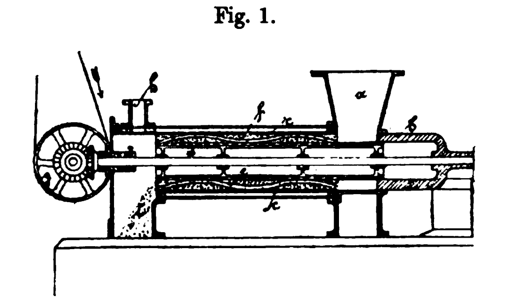
und mit feststehenden Schneidarmen ausgerüsteten Cylinder hindurchgepresst wird, wobei der Torf vor seinem Austritt aus dem Cylinder noch durch eine Kegelmühle hindurchgetrieben werden kann. — Torfzerkleinerungsmaschine von W. R. Bell (D. R. P. Nr. 110 741).

Entwässerungspresse für Torf vom Düsseldorfer Eisenwerk (D. R. P. Nr. 109 482) ist besonders dadurch gekennzeichnet, dass die Pressplatten zum Zweck der Selbsteinstellung für die bestimmte Kuchendicke durch Seile oder dergl. mit Trägern verbunden sind, welche beim Vorgang des Pressstempels sich senken, so dass die Seile während der Pressdauer schlaff hängen, wogegen beim Rückgange des Pressstempels der Träger gehoben wird, so dass die Pressplatten dann pendeln und unter Anpassung an die zwischen sie gelangenden Kuchen sich frei zwischen den den Presscylinder mit dem Kopfstück verbindenden Stangen bewegen können.

Maschine zum Bearbeiten von Torfstücken für Kohlenanzünder nach Vesuv-Kohlenanzünder (D. R. P. Nr. 109 801).

Destillation von Holz und Torf. Nach R. Bock (D. R. P. Nr. 115 254) wird das zerkleinerte Holz in mehr oder weniger dünnen Schichten gegen die heissen Wandungen der Retorte gepresst, damit die isolirende Schicht möglichst beschränkt wird, wobei ein beständiges Wenden des Materials stattfindet, damit alle Theile des Holzes in kurzer Zeit mit den heissen Wandungen der Retorte in Berührung kommen. Die Späne fallen bei *a* (Fig. 1) ein und werden durch den Kolben *b* zwischen die beiden Cylinder *c* und *d* gepresst. Beide Cylinder sind mit Rührflügeln *e* und *f* versehen. Der äussere Cylinder ist geheizt, der innere Cylinder ist durchlöchert, damit die Gase abziehen können, welche bei *h* entweichen. Das Röstholz sammelt sich bei *i*, der innere Cylinder wird bei *g* in Drehung versetzt.

Fig. 1.



Meilerofen der Bosnischen Holzverwerthungsgesellschaft (D. R. P. Nr. 106 491) enthält eine Anzahl lothrechter Heizrohre.

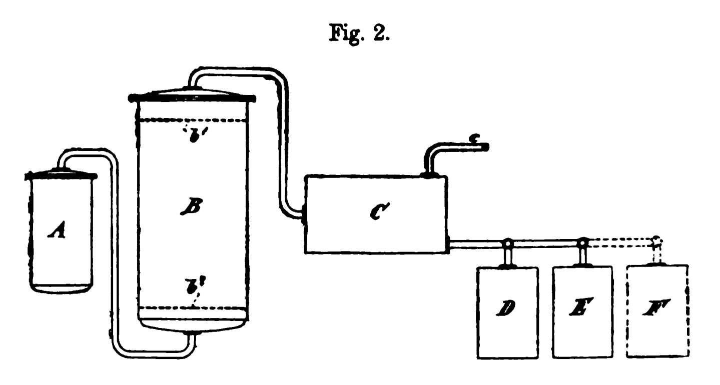
Rotirende Retorte zur trockenen Destillation von Holz, Torf, Kohle oder dgl. Nach E. Larsen (D. R. P. Nr. 111 288 u. 113 024) werden die Gase dadurch ununterbrochen abgeführt, dass um den Umfang der Retorte eine Reihe von mit einem Sammler in Verbindung stehenden, selbstthätig sich schliessenden Ventilen angeordnet

sind, welche nacheinander automatisch vermittels einer geeigneten Vorrichtung so bethätigt werden, dass stets mindestens ein Ventil zur Abführung der Gase geöffnet ist.

Verkohlen von Holz und Torf. Nach W. v. Heidenstam (D. R. P. Nr. 114551) werden die Stoffe derart in die Retorte eingelegt, dass sie die Wände der Retorte nicht berühren. Um hierbei ein Zerbrechen des Materials zu verhindern, muss man dasselbe in kleinere Theile zerlegen, welche durch besondere Platten oder Scheiben geführt werden, die auf eine mit dem Kolben vereinigte, durch die Retorte und eine an deren Ende befindliche Oeffnung gehende Stange lose aufgesetzt sind. Das Füllen und Entleeren der Retorte wird mit Hilfe dieser Stange und einer Blechkappe bewerkstelligt, so dass die glühende Kohle erst nach dem Kühlen mit der äusseren Luft in Berührung treten kann.

Zur fractionsweisen trockenen Destillation von Holz und verwandten Materialien will C. Weyland (D. R. P. Nr. 114637) vermittels allmählicher Erhitzung auf 216 bis 225° in Gegenwart eines Theerdämpfekohlensäurestromes Aceton liefernde Zersetzung erzielen und darauf vermittels rascher Steigerung der Erhitzung unter Abstellung des Theerdämpfekohlensäurestromes Essigsäure- und Methylalkohol liefernde Zersetzung bewirken. Es wird Holztheer z. B. mit einer zur Entwickelung der erforderlichen Kohlensäure hinreichenden Menge Oxalsäure und Schwefelsäure versetzt in die Retorte A (Fig. 2) gegeben, welche mit der Holzretorte B am Boden derselben verbunden ist. Letztere enthält zwischen siebartig durchlochten Böden $b^1 b^2$ die

Fig. 2.



Holzbeschickung (worunter ausser Holz und Holzabfällen auch Lohe, erschöpfte Farbholzspäne, Papier, Stroh, Stengel von Mais, Hanf, Hopfen, Esparto u. dgl. verstanden sein sollen). Oberhalb des oberen Bodens ist Retorte B in Verbindung mit dem Kühlkasten C, welcher die condensirten Fractionen nach den Vorlagen D und E, die Abgase der zweiten Operation durch c nach der Feuerung entlässt. Durch geeignete Befeuerung der Retorte A entwickelt man zunächst einen Kohlensäure-

strom, der die Luft aus der Retorte *B* verdrängt, und dann Kohlensäure im Gemisch mit Theerdämpfen. Es empfiehlt sich, das Durchleiten der gasförmigen Producte aus *A* durch *B* anfänglich durch Saugung zu unterstützen, indem man so lange saugt, als die Temperatur in *A* noch unterhalb 130° ist. Bei Erreichung dieser Temperatur stellt man unter Retorte *B* ein gelindes Feuer an und verbindet sie mit Vorlage *D*; die flüchtigeren Bestandtheile des in *B* sich bildenden Theeres wirken zusammen mit den eingeleiteten Theerdämpfen, während die schwerflüchtigen nach unten sinken und sich unterhalb des Siebbodens b^1 sammeln. Ist die Temperatur in Retorte *B* bis auf etwa 216 bis 225° gestiegen, so stellt man die Retorte *A* ab und wechselt die Vorlage *D*, welche die Acetonfraction enthält, gegen die Vorlage *E* um, und destillirt weiter, indem man die Temperatur der nunmehr in der Hauptsache Cellulose enthaltenden Retorte *B* rasch ansteigen lässt. Man stellt die Destillation ein, sobald Theerdämpfe in erheblicher Menge überzugehen beginnen. Man kann indess auch noch weiter destilliren unter Wechsel der die Essigsäure- und Methylalkoholfraction enthaltenden Retorte *E* gegen die punktirte Vorlage *F*, und erhält dann als dritte Fraction ein Gemenge von Theer mit wenig Essigsäure, welches man durch Stehenlassen scheidet. — Die Theerretorte *A* ist nach dem Abstellen möglichst rasch zu entleeren, indem der Rückstand in kurzer Zeit eine so feste Beschaffenheit annimmt, dass seine Entfernung sich sehr schwierig gestaltet; auch in Retorte *B* wird der unter dem Siebboden b^1 aufgesammelte Theer zweckmässig vor Beginn der zweiten Operation abgezogen.

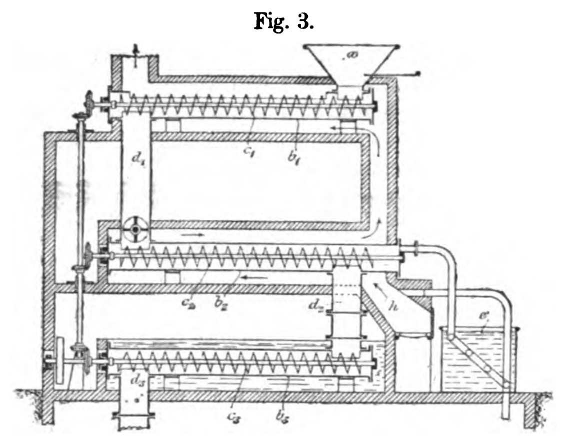
Zum Verkohlen von Holz und Torf will G. Gröndal (D. R. P. Nr. 112 932) die Stoffe in einem Strome von brennbaren Gasen erhitzen. Der Ofen besteht aus drei durch Verschlussthüren abgedichteten Abtheilungen. Von diesen ist die mittlere als Muffel für den eigentlichen Verkohlungs- bez. Verkokungsprocess ausgebildet und wird von aussen beheizt. In den beiden anderen an den Enden liegenden Theilen des Ofens wird das frische Gut durch die abziehenden Verbrennungsgase getrocknet und vorgewärmt bez. nach der Verkohlung durch frisches Gas abgekühlt und gelöscht. Hierbei wird das zum Abkühlen, Heizen und Trocknen des Arbeitsgutes verwendete Gas in entgegengesetzter Richtung, wie das Gut durch den Ofen geführt.

Der Retortenofen von B. Osann (D. R. P. Nr. 106 960) zum Verkohlen von Holz enthält eine Reihe von Retortenkammern, in denen eine beliebige Anzahl stehender Retorten angebracht ist. Die Beheizung der Retorten kann durch eine vorgelegte Gasfeuerung mit Mischraum oder auch durch directe Feuerung erfolgen. Zur gleichmässigen Erwärmung und Schonung der Retorten sind für je zwei Kammern zwei einander gegenüberliegende Feuerungen angeordnet, welche vermittels einer Umsteuervorrichtung abwechselnd die Feuergase in die eine oder andere Kammer entweichen lassen.

Zur Destillation von Sägemehl, Farb- und Gerbholzabfällen, Haaren, Lederabfällen u. dergl. wird nach C. Knopf und

E. Westphal (D. R. P. Nr. 106 714) das Gut durch den Trichter *a* (Fig. 3) in die Retorte b^1 gebracht und in dieser durch die Schraubenspirale c^1 vorgeschoben, um nach und nach durch einen Schacht d^1 in eine zweite Retorte b^2 zu gelangen, wo es ebenfalls durch eine Schraubenspirale c^2 vorgeschoben wird. Die zweite Retorte b^2 liegt in einer Heizanlage *h*, so dass das im Gegenstrom zu den Heizgasen bewegte Gut verkohlt. Die erste Retorte b^1 wird von den Abgasen der Heizung bespült

Fig. 3.



und in ihr das Gut vom Wasser befreit bez. vorgetrocknet. Die Destillationsproducte entweichen aus der Retorte b^2 in die Kühlvorlage *e* und können als Brennstoff in die Heizanlage *h* eingeführt werden. Die verkohlten Rückstände gelangen durch den Schacht d^2 in eine dritte Retorte b^3, welche gekühlt wird und somit die Rückstände in gekühltem Zustande mittels der Schraubenspirale c^3 dem Auslauf d^3 zuführt, aus welchem die Rückstände zur weiteren Verarbeitung entnommen werden.

Torfbriketts. Nach dem Stauber'schen Verfahren wird der zerrissene Torf auf Dampftelleröfen getrocknet und zu Briketts gepresst. (Glf. 1900, 933.)

Torfbenutzung. Nach „Engineering" wird in Ontario (Canada) Torfpulver in Röhren gepresst, aus denen dasselbe in kleinen Cylindern von 8 cm auf 5 cm und mit einer Dichtigkeit herauskommt, ähnlich einer anthracitartigen Kohle. Dieser Torf ergab (angeblich) bei Locomotivenfeuerung 93,25 Proc. der von dem gleichen Kohlengewicht gelieferten Wärmeeinheiten; er entwickelt (angeblich) mehr Hitze als Steinkohle, verbrennt aber um 8 Proc. schneller (Oesterr. Bergh. 1900, 291). — Ferner sollen Schmelzversuche mit Koks (I) und Torfkohle (II) ein Roheisen mit folgender Zusammensetzung ergeben haben:

	I	II
Kohlenstoff . . .	3,41	0,043
Kieselerde . . .	2,73	0,200
Mangan	0,37	0,158
Schwefel	0,17	Spur
Phosphor	1,23	0,031
Eisen	93,66	98,571

Verfahren zur Herstellung einer zum Tränken von Holzmehl u. dgl. dienenden Masse für Feueranzünder von F. A. Schütz (D. R. P. Nr. 109 050) ist dadurch gekennzeichnet, dass Wachs und Fett im Verein mit Petroleum mehrfach anhaltend gekocht und durch Kohlenfilter gereinigt werden zwecks Erzielung einer grösseren Wärmeentwickelung und besseren Durchtränkung des Holzmehles u. dgl. mit der von Wasser, Säure und Schmutz befreiten Masse.

Brikettiren von Kohlen auf kaltem Wege. Nach C. Fiedler (D. R. P. Nr. 107 223) wird das mit Wasser angefeuchtete Kohlenklein mit einer Mischung aus etwa 10 Proc. Sulfitcelluloselauge, etwa 2 Proc. Blut und etwa 1 Proc. Kalkmilch zu einem Teig gerührt, welcher auf beliebigem Wege zu Briketts gepresst wird.

Künstlicher Brennstoff aus Kohlenstaub. Nach C. Corning (D. R. P. Nr. 108 197) erhitzt man 1870 Th. Kohlenstaub auf etwa 150°, 80 Th. Bitumen (Asphalt u. dgl.) auf etwa 160° und mischt innig. Dann setzt man aus 50 Th. Kalk hergestellte Kalkmilch hinzu und presst zu Briketts.

Brikettpressen von J. Engels (D. R. P. Nr. 100 148), — J. Treuherz (D. R. P. Nr. 103 732), — E. Wiesner (D. R. P. Nr. 107 613).

Braunkohlenbriketts wurden im Bergrevier Brühl-Unkel 1890 erst 140 000 t erzeugt, 1899 schon 930 000 t [1]).

Zur Verminderung des Schwefelgehalts der Kohle empfiehlt Upham (Oesterr. Bergh. 1900, 198) die Kohle fein zu zerkleinern und zu waschen und dann zu verkoken.

Zur Erhöhung der Backfähigkeit der Steinkohle will H. Schild (Glf. 1900, 205) eingedampfte Lauge von Sulfitcellulose zusetzen. — Nach dessen D. R. P. Nr. 111 757 wird die Kohle vor dem Verkoken, zweckmässig in zerkleinertem Zustand, mit der Abfalllauge von der Sulfitcellulosefabrikation gemischt. Die Menge der hinzuzufügenden Lauge muss bei jeder Steinkohlensorte besonders ausprobirt werden. Für gewöhnlich nimmt man 10 Proc. von der Kohlenmenge. Durch das Verkoken dieses Gemisches wird der erhaltene Koks in seinem Aschengehalt etwas erhöht, ungefähr um 0,5 Proc. Da der hauptsächlich für die hier in Betracht kommenden Zwecke wirksame Körper in der Lauge angeblich Calciumligninsulfonat ist, so kann man die Aschengehaltserhöhung vermeiden, indem man den Kalk durch Zusatz eines geeigneten Ammoniaksalzes (z. B. Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat) aus der Lauge ausfällt.

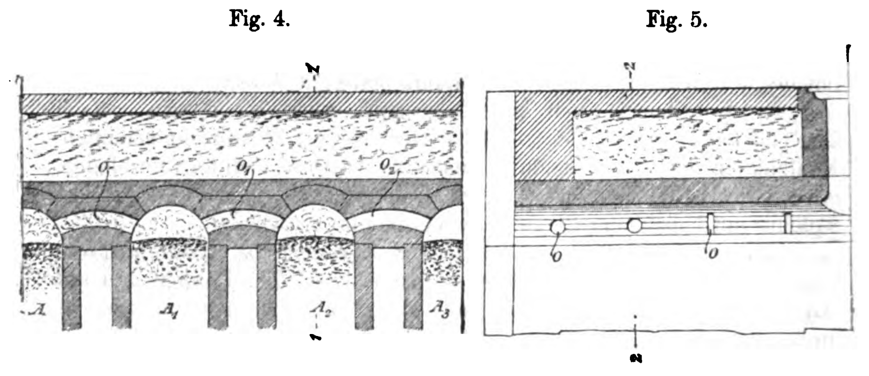
Koksofen mit Einrichtung zur Regelung des Gasdrucks. Nach Otto & Cp. (D. R. P. Nr. 106 959) werden die Ofenkammern *A* (Fig. 4 und 5 S. 16) durch Oeffnungen *O* am einfachsten in den Widerlagsteinen angebracht, untereinander in Verbindung gesetzt,

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2 (Braunschweig 1901).



ohne im Uebrigen irgendwie an der Bauart der Oefen zu ändern. Ist die Ofenkammer A_1 frisch gefüllt, so tritt mit fortschreitend lebhafterer Gasentwickelung in ihr durch die Oeffnungen O und O_1 Gas über in die

Fig. 4. Fig. 5.



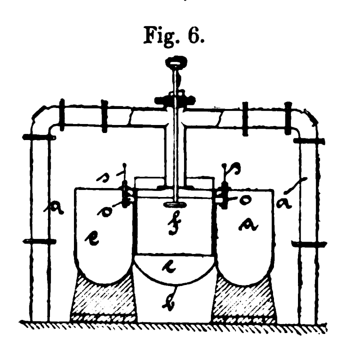
Kammern A und A_1, in welchen die Gasentwickelung stetig geringer wird; es findet ein Ausgleich in der Gasmenge der benachbarten Kammern statt. Die Gase mischen sich in den Kammern, bevor Verbrennungsluft hinzugetreten ist, und ermöglichen eine stetige Verbrennung in den Heizkanälen (Pfeifen) nach Zutritt der Verbrennungsluft.

Beim Koksofen von Poetter & Cp. (D. R. P. Nr. 111910) werden die oberhalb der Oefen sich erstreckenden Luftkanäle und die Abdeckungen der Ofenwände von den Düsensteinen so durchdrungen, dass Kanäle an den Seiten derselben entstehen, durch welche dem aus dem Düsensteine strömenden Heizgase die Verbrennungsluft in der Weise zugeleitet wird, dass der Beginn der Verbrennung erst unterhalb der Höhe der Ofenbeschickung eingeleitet wird.

Zum Verkoken schwer backender Kohle will J. Bowing (D. R. P. Nr. 108788) dieselbe in einer stehenden Retorte erhitzen.

Absaugen der Koksofengase. Nach C. Schmidt und J. Chasseur (D. R. P. Nr. 113026) wird durch die Abzugsrohre *a* (Fig. 6), in die das Gas aus den einzelnen Kammern eintritt, dasselbe nach einer schräg angeordneten Vorlage *b* geleitet. Aus dieser wird das Gas nicht direct abgesogen, sondern der Exhaustor ist mit den beiderseits der Vorlage angeordneten Kanälen *c* verbunden, mit welchen der Kanal *b* in Verbindung steht. Die Vorlage *b* ist in mehrere Abtheilungen getheilt, welche einzeln durch Oeffnungen, Stutzen o. dgl. *o* mit den Kanälen *c*

Fig. 6.



in Verbindung stehen. Die Trennungsvorrichtungen für die Abtheilungen in dem Kanale *b* sind so angeordnet, dass sie zwar das durch die Rohre *a* zugeführte Gas hindern, in dem Kanale selbst nach vorn zu gelangen, dass sie aber das Hindurchfliessen des Theers gestatten. In der Vorlage sind die Brücken *e* angeordnet und hinter diesen befinden sich die Schieber *f*. Der Theer wird nun durch die Brücken *e* gestaut, und zwar so hoch, dass die Unterkante der Schiefer *f* in diesen eintaucht und dass somit der gasdichte Abschluss herbeigeführt wird. Das Festbrennen des sich in der Vorlage *b* festsetzenden Theers wird dadurch vermieden, dass der Vorlage vermittels einer Pumpe oder einer anderen Druckvorrichtung fortwährend frischer Theer durch ein Rohr zugeführt wird, welches mit dem über einem Trichter angebrachten Hahne versehen ist. In gleicher Weise wie die Vorlage *b* werden auch die Kanäle *c* durch das Rohr mit Theer gespeist, der dann, wie derjenige aus der Vorlage *b*, dem Sammelbecken wieder zugeführt wird. In Folge des Kreislaufes des Theers soll das Anbrennen in den Kanälen nicht vorkommen. Das Absaugen des Gases erfolgt aus den einzelnen Abtheilungen durch die Kanäle *c* und Oeffnungen *o* ohne Weiteres ziemlich gleichmässig. Um aber eine vollkommene Gleichmässigkeit zu erzielen, sind die Schieber *s* an den Oeffnungen *o* angeordnet, durch welche dieselben, je nachdem sie sich weiter vorn oder hinten vom Gassauger gelegen finden, mehr oder weniger verschlossen werden können.

Gebrauchtes Waschöl wird nach H. Hirzel (D. R. P. Nr. 112452) durch ununterbrochene Destillation wieder brauchbar gemacht [1]).

Koksofen von Solvay & Cp. Nach einer für die Pariser Ausstellung bestimmten Broschüre beträgt jetzt die ganze Länge der Kammer 9 m, Höhe 1,70 m; die Breite schwankt je nach der Beschaffenheit der zur Verkokung gelangenden Kohle von 36 cm (bei einer Kohle mit einem geringen Gehalt an flüchtigen Bestandtheilen) bis 50 cm (bei einer Kohle mit höherem Gehalt). Die Ofendecke wird bis 1,2 m dick genommen, die Zwischenwände bis 50 cm. Die Dicke der Kachelwand, durch welche die Wärme auf die Kohle wirkt, ist 7 cm. In neuester Zeit sind Oefen von grösseren Abmessungen im Bau begriffen. Die Länge ist auf 10 m und die Höhe auf 2 m gebracht. Es ist aber erforderlich gewesen, die Seitenwände aus vier übereinander liegenden Reihen von Kacheln herzustellen (statt wie bisher nur aus drei). Die Ofenbreite wird der Beschaffenheit der Kohle entsprechend gewählt. Der Fassungsraum einer Ofenkammer wurde hierdurch von 6,75 auf 10 cbm gesteigert, und die Jahresleistung einer solchen Kammer wird auf 1800 t angegeben. Der herausgedrückte Koks breitet sich auf der geneigten Fläche der Rampe in dünner Lage aus und daher soll die Ablöschung rasch und derart zu bewerkstelligen sein, dass der abgelöschte Koks nur ein ge-

---

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2 (Braunschweig 1901).

ringes Maass von Feuchtigkeit zurückbehält. Der Antrieb der Rampe geschieht entweder elektrisch oder mit Hilfe eines Kabels. Es genügt ein Mann zur Bedienung der Rampe, so dass 4 bis 5 Mann gegenüber der bisherigen Anordnung gespart werden. Bei den zur Kühlung und Waschung der Gase getroffenen Einrichtungen ist Werth darauf gelegt, die Gase schon bald nach dem Verlassen des Ofens einer starken Abkühlung auszusetzen mit der Absicht, auf dem späteren Wege Theeransätze in den Kühl- und Waschapparaten zu vermeiden, und hat man daher auf den Ofen stets eine nasse Vorlage angeordnet. Die Ofenfüllung, welche 4 bis 5 t Kohle beträgt, ist in weniger als 24 Stunden gar gebrannt, das Ausbringen bei guter Abdichtung der Oefen ein dem theoretischen entsprechendes und der Koks von guter Beschaffenheit. Die Arbeitslöhne sind nicht höher als bei Oefen des gewöhnlichen Systems. Es treten aber die Löhne für die Bedienung der Kühl- und Waschräume hinzu. Besondere Vorkehrungen zur Vorwärmung der Verbrennungsluft bestehen bei den Oefen Semet-Solvay'schen Systems nur in der Aussparung von Kanälen unterhalb der Ofensohlen, in welche von aussen her Luft eintritt. Hier wärmt sich die Luft an und wird dann in Folge der ansaugenden Wirkung des Kamins durch Aussparungen im Mauerwerk den Verbrauchsstellen zugeführt. Die Temperatur der erwärmten Luft wird zu 200 bis 300° angegeben. Auf die gleichmässige und regelmässige Zuführung der für jeden einzelnen Ofen erforderlichen Gasmenge wird besonderer Werth gelegt. Den Füchsen, welche die jedem Ofen entströmende Abhitze dem Hauptsammelkanal zuführen, ist ein solcher Querschnitt gegeben, dass der Kaminzug für jeden Ofen von gleicher Stärke ist. Die Einstellung einer richtigen Gasverbrennung stösst in Folge der getroffenen Einrichtungen auf keine Schwierigkeiten. Erforderlich werdende Anordnungen in der ansaugenden Wirkung des Kamins lassen sich durch Kaminschieber leicht bewerkstelligen. Zwischen Oefen und Kamin sind Kessel eingeschaltet. Je nach der Beschaffenheit der Kohle beträgt die Heizfläche pro Ofen 6 bis 12,5 qm. Die Temperatur der Abgase beim Eintritt in den Kamin wird auch bei heissem Gang der Oefen zu nicht mehr als 200° angegeben. Der in den Abhitzekesseln erzeugte Dampf genügt in den meisten Fällen für den Eigenbedarf der Kokerei einschliesslich des Bedarfs der Fabrik für die Herstellung des schwefelsauren Ammoniaks. — Von der überhaupt gelieferten Gasmenge wird nur ein Theil zur Beheizung gebraucht. Die Grösse des erhaltenen Gasüberschusses ist sehr verschieden und richtet sich nach der Beschaffenheit der Kohle. Er wird für Oefen des Semet-Solvay'schen Systems auch bei Verwendung einer Kohle mit einem geringen Gehalt an flüchtigen Bestandtheilen zu einem Viertel der gesammten erzeugten Gasmenge angegeben. Je höher der Gehalt an flüchtigen Bestandtheilen, um so höher auch der Gasüberschuss. In den meisten Fällen findet dieser Gasüberschuss Verwendung zum Heizen für Dampfkessel. Bei Anwendung magerer Kohle wird die durch directe Abhitze erzielte Wasserverdampfung zu 0,6 k Wasser auf 1 k eingesetzte

Kohle angegeben. Wird auch der Gasüberschuss zur Dampferzeugung verwendet, so steigert sich die Wasserverdampfung auf 0,9 k, und wird eine an flüchtigen Bestandtheilen sehr reiche Kohle zur Verkokung genommen, so steigert sich die durch 1 k eingesetzte Kohle erzielte Wasserverdampfung auf 1,25 k. Es wird mit Recht darauf hingewiesen, dass bei hohen Preisen der Kesselkohlen der Nutzen dieser Verdampfung eine doppelte Beachtung verdient. Der Heizwerth des Gases aus den Semet-Solvay'schen Oefen in Seraing wurde mittels der calorimetrischen Bombe zu 4500 w festgestellt. Der Gasverbrauch in Gaskraftmaschinen für die Pferdekraft und Stunde kann zu 0,8 cbm angenommen werden. Angenommen eine Batterie von 25 Oefen, welche 115 t Kohle in 24 Stunden verarbeitet und dabei im Ganzen 40 000 cbm Gas liefert, von denen 10 000 cbm als Gasüberschuss gerechnet werden. Da 1 cbm = 0,8 Pf. in der Stunde entspricht, so ist obige Gasmenge einer Kraft von 10 000 : 24 × 0,8 = 520 Pf. gleich zu schätzen. (Stahleisen 1900, 986.)

Gewinnung von Leuchtgas aus Koksöfen soll sich in Everett bei Boston bewähren; das Gas hat nach Schniewind (Progress. Age 1900, 9) folgende Zusammensetzung:

Schwere Kohlenwasserstoffe	6,6 Proc.
Methan	40,3
Wasserstoff	37,2
Kohlenoxyd	7,3
Kohlensäure	0,4
Sauerstoff	—
Stickstoff	8,1

Leuchtkraft 25,5 HK für 150 *l*.

Paraffin, Erdöl.

Zur Herstellung von Montanwachs aus Braunkohle wird nach Angabe der Montanwachsfabrik (D. R. P. Nr. 116 453) das nach Angabe des Hauptpat. (J. 1899, 34) gewonnene Rohbitumen mit überhitztem Wasserdampf im Vacuum destillirt. Das so gewonnene Product zeichnet sich gegenüber den Erzeugnissen des älteren Verfahrens durch einen bedeutend höheren Gehalt an Montansäure und zugleich durch eine erheblich hellere Farbe aus. An Stelle des überhitzten Wasserdampfes kann man auch andere erhitzte, indifferente Gase, wie z. B. Wasserstoff, Kohlensäure u. dgl. anwenden. Hierdurch erfährt das Verfahren eine Ausdehnung auf diejenigen Fälle, in welchen eines oder das andere dieser Gase unter vortheilhafteren Bedingungen, wie z. B. als Nebenproduct, erhältlich ist.

Wirkung der Schwefelsäure bei der Braunkohlentheerreinigung untersuchte R. Pauli (Chemzg. 1900, 969). Darnach schwanken die spec. Gewichte derjenigen Bestandtheile, welche durch das Säuern aus dem Theer herausgenommen werden, bei Anwen-

dung constanter Säuremenge von 0,889 bis 1,049. Die Säure hat also das Bestreben, zunächst die schwersten Bestandtheile (mit Ausnahme der Kreosote, deren spec. Gew. zwischen 0,990 und 1,4 liegt) des Theers an sich zu reissen, und erst dann greift sie die leichteren Bestandtheile des Theers an; je weniger Säure benutzt wird, desto schwerere Bestandtheile nimmt die Säure mit fort, und je mehr Säure benutzt wird, desto leichter sind diese. Deshalb verfährt man am besten so, dass man nicht das Gewicht der Säure ein für alle Male constant hält, sondern dieses dem jeweils zu säuernden Theer anpasst und bestimmt, welches Gewicht an Säure ausreichend ist, um nur die Bestandtheile herauszunehmen, welche ein für jeden Betrieb festzulegendes Minimum von etwa 0,930 spec. Gew. haben. Diese Säurezahl findet man dadurch, dass man den Theer zunächst mit 3 Proc. Säure übersättigt und daraus die anzuwendende Säuremenge bestimmt. In entsprechender Weise werden die zum Reinigen der Oele benöthigten Säuremengen bestimmt, so dass es ausgeschlossen ist, dass Theer oder Oel übersäuert werden können, um werthvolle Bestandtheile in werthlose Harzmassen zu verwandeln und zudem noch überflüssiger Weise Schwefelsäure in die Abflusskanäle zu befördern.

Zur Geologie des Erdöles macht H. Höfer (Oesterr. Bergh. 1900, 525) Bemerkungen.

Entstehung des Erdöles. G. Krämer und A. Spilker (Ber. deutsch. 1899, 2940) nehmen an, dass der überwiegende Theil des Erdöls seinen Ursprung dem Diatomeenwachs und in zweiter Linie dem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung daraus entstandenen Erdwachs verdankt. Man kann die natürlich vorkommenden Erdöle ihrem chemischen Charakter nach in drei grosse Gruppen theilen, denen sich dann noch viele kleinere unterordnen lassen, nämlich in mehr oder weniger paraffinreiche Erdöle mit geringem Gehalt an hochsiedenden, viscösen Stoffen, in paraffinarme Erdöle mit hohem Gehalt an solchen und endlich in Erdöle mit hohem Asphaltgehalt. Geringer oder ganz fehlender Druck bez. niedrige Temperatur bedingt das Entstehen der erstgenannten Erdöle, die wohl am verbreitetsten sind und in grösster Menge vorkommen, so z. B. die meisten Erdöle von Pennsylvanien, Galizien und das von Tegernsee. Starker Druck, verbunden vielleicht mit Ueberhitzung, liefert das zweitgenannte Erdöl, wie es in Baku, im Staate Ohio und in Oelheim gefunden wird, wobei die gleichzeitige Wirkung des stets vorhandenen Schwefels das Erdöl auch noch mit flüchtigen Schwefelverbindungen beladen kann, welche den Geruch der daraus erhältlichen Destillate dann recht unangenehm beeinflussen. Verstärkte Wirkung des Schwefels verbunden mit der des Luftsauerstoffs bedingt endlich die Bildung der stark asphalthaltigen Erdöle der dritten Gruppe, wie manche Erdöle Rumäniens und die vom Oberelsass. Nun sind in den Fractionen aller Erdöle, vorausgesetzt, dass bei der Destillation derselben jede Ueberhitzung vermieden ist, was nur sehr verminderter Druck erreicht, Brom entfärbende Antheile in der Regel nur in ganz verschwindender Menge enthalten, dagegen finden sich in den hochsiedenden Fractionen die mehr

viscösen Stoffe. Da nun bei der Druckdestillation immer beträchtliche Mengen Brom entfärbender Substanzen auftreten, diese aber in dem Erdöl fast ganz fehlen, so müssen sie vermöge ihrer eigenartigen Beschaffenheit in die viscösen Stoffe übergegangen sein. Man nimmt an, dass die ungesättigten Bestandtheile der Druckdestillate durch Selbstpolymerisirung oder durch Zusammentritt mit anderen kohlenstoffreicheren Substanzen in diese hochsiedenden viscösen Stoffe, welche man in den Erdölen antrifft, übergegangen sind. Man kennt eine ganze Anzahl von zur Selbstpolymerisirung neigenden Stoffen, man braucht nur an das Acetylen, das Isopren, das Cyclopentadiën, das Styrol und Inden zu erinnern, welche fast sämmtlich unter den Druckdestillaten nachzuweisen sein dürften. Man kennt die Eigenschaft der Olefine und der noch wasserstoffärmeren Verbindungen, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu hoch siedenden Stoffen zusammenzutreten, die zum Theil gerade durch grosse Viscosität ausgezeichnet sind. Es werden solche aus dem Allylen bez. dem Allylalkohol erhältlichen Körper beschrieben, so das Dimethyldicumylmethan, das in seiner Viscosität die besten Schmieröle weit überragt. Es ist insbesondere auch nachgewiesen, dass die rohen Druckdestillate in Folge der darin enthaltenen ungesättigten Bestandtheile nach längerem Stehen freiwillig verharzen, also specifisch schwerer werden und alsdann höher siedende, nicht mehr Brom entfärbende Substanzen enthalten. Es ist also höchst wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass in den langen Zeiträumen, welche bei diesen Vorgängen in der Natur gewirkt haben müssen, diese im Anfang mit entstandenen ungesättigten Körper in hochmoleculare, Brom nicht mehr addirende Stoffe übergegangen sind, wie man sie in den Erdölen antrifft. — Die Möglichkeit, das Auftreten der ungeheuren Mengen von Erdöl, welche an so vielen Stellen unseres Erdballs beobachtet sind, gemeinverständlich zu erklären, lässt keine der bisher erörterten Theorien für die Erdölbildung und insbesondere auch nicht die, welche dabei von thierischem Fett ausgeht, in befriedigender Weise zu. Gewiss kann man aus dem thierischen Fett, wie auch aus allen Pflanzenfetten Erdöl entstehen lassen; auf welche Weise dieses Fett sich aber in solchen Massen ansammeln konnte, wie sie nöthig waren, um nur die bis jetzt erschlossenen Erdölbehälter am Alleghanygebirge, am Kaukasus oder auch nur an den Karpathen zu füllen, das hat noch Niemand einwurfsfrei zu sagen gewusst. Anders, wenn das Diatomeenwachs als Material für das Erdöl gedient hat. Die ungeheure Verbreitung dieser mikroskopischen Lebewesen, ihre erstaunlich schnelle Fortpflanzung lässt auch die kühnste Annahme nicht zu kühn erscheinen. Der See von Ludwigshof gibt einen Anhalt dafür. Dieser nur 900 ha grosse See enthält bei 7 m Mächtigkeit 63 Millionen Tonnen Seeschlick mit 6,3 Millionen Tonnen Trockensubstanz, welche nach der durchschnittlich erhaltenen Ausbeute von 3,6 Proc. rund 2 Millionen hk Wachs liefern würden. Nichts hindert nun anzunehmen, dass in den Zeiten des Tertiär und den noch älteren geologischen Epochen unter weit günstigeren Vegetationsbedingungen Seen von der Ausdehnung eines Bodensees oder gar eines

Kaspisees mit Diatomeenschlamm angefüllt wurden, deren Wachsgehalt dann unter gewissen Verhältnissen zur Erdölbildung hat dienen können. Mit den daraus zu berechnenden Mengen lassen sich selbst die ergiebigsten Fundstätten der Gegenwart noch weit in den Schatten stellen.

Rumänisches Erdöl enthält nach Edelcanu und Filiti (Oesterr. Bergh. 1900, 427) theilweise erhebliche Mengen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.

Apparat zur Destillation von Petroleum und ähnlichen Flüssigkeiten von Adiassewich (D. R. R. Nr. 110 709) ist dadurch gekennzeichnet, dass in einem feststehenden Cylinder mit Heizvorrichtung eine horizontale Hohlwelle mit an ihr entlang versetzten Vertheilungsdüsen und Abstreichschnecken angeordnet ist, zu dem Zwecke, die zu destillirende Flüssigkeit über der Innenwandung des Cylinders zu vertheilen und gleichzeitig die festen Abscheidungen zu entfernen.

Zur ununterbrochenen Destillation von Erdöl wird nach H. Hirzel (D. R. P. Nr. 109 915) das Erdöl zunächst in einer nicht geheizten Destillationscolonne der Einwirkung von directem Dampf ausgesetzt, wodurch seine flüchtigsten Bestandtheile, die sog. Benzine, abgetrieben werden. Sodann führt man das vom Benzin befreite Erdöl in eine heizbare, mit Dampfheizschlangen in den Becken versehene Colonne, die eine Erhitzung des Oeles in den Becken auf 150 bis 160° gestattet, während von unten etwas directer Dampf durchströmt. Beim Durchgang durch diese Colonne destillirt aus dem Erdöl diejenige Fraction ab, die bei gewöhnlicher Destillation über freiem Feuer zwischen 150 und 300° siedet und die das Leuchtpetroleum (Kerosin) liefert, während unten aus der Colonne ein die Schweröle und das vorhandene Paraffin enthaltender Rückstand abfliesst. Das so aus der Colonne abgetriebene Leuchtpetroleum zeichnet sich dadurch aus, dass es zur Raffinirung wesentlich weniger Schwefelsäure erfordert als das entsprechende, aus einer Blase destillirte Product. Ferner hat das aus der Colonne abdestillirte Leuchtpetroleum einen schwächeren, milderen Geruch, helle Farbe und ist völlig frei von Paraffin, was bei der üblichen Destillation paraffinhaltiger Erdöle in Blasen oder Kesseln nicht erzielt werden kann. Der die Schweröle (Schmieröle) und etwa vorhandenes Paraffin enthaltende Ablauf von der auf 150 bis 160° geheizten Colonne wird nun einer zweiten, auf 175 bis 180° geheizten Colonne zugeführt, wobei diejenigen Oele und Producte abgetrieben werden, welche bei der gewöhnlichen Destillation aus Blasen und Kesseln erst bei 300 bis 360° überdestilliren (Schmieröle und Paraffin). Die aus der Colonne abdestillirten Schmier- und Paraffinöle lassen sich wegen ihrer grösseren Reinheit leicht zu Producten vorzüglichster Beschaffenheit verarbeiten, und man erzielt überdies eine grössere Ausbeute an solchen Producten und einen besseren, völlig unzersetzten Petroleumrückstand, der zu Heizzwecken oder zur Oelgas-(Naphtagas-)Bereitung sehr geeignet ist. Endlich ist bei

diesem neuen Destillationsverfahren jede Feuers- oder Explosionsgefahr ausgeschlossen.

Nach dem Zusatzpat. 114 490 werden in die geheizten Becken eines Colonnenapparates an Stelle des Wasserdampfes, wenn keine Entzündungsgefahr vorhanden ist, vorgewärmte Luft oder anderenfalls indifferente, erwärmte Gase geleitet, welche bekanntlich wie der Wasserdampf wirken, ohne jedoch die Destillate oder den Colonnenabgang wasserhaltig zu machen. Das Gas entweicht einfach aus den Destillationsapparaten, nachdem das Destillat durch einen Kühler verdichtet und gesammelt worden ist, und kann eventuell in einem Gasometer zu neuem Gebrauch aufgespeichert werden. (Vgl. S. 17.)

Zur Reinigung von Petroleum empfiehlt Ch. Henry (D. D. P. Nr. 107 239) Kaliumplumbit, da sich Natriumplumbit nicht bewährt hat (vgl. Dingl. 185, 482). Die Reinigung geschieht in der Weise, dass das Petroleum mit einer Lösung von Kaliumplumbit tüchtig geschüttelt und dann decantirt wird. Das Product kann dann noch einer Nachreinigung mit Ozon oder einem anderen Oxydationsmittel unterworfen werden. Wenn man eine Lösung von Harz, z. B. von Dammarharz, in einem Kohlenwasserstoff, z. B. in Benzin, einmal mit einer gesättigten Lösung von Natriumplumbit und das andere Mal mit der gleichen Menge einer gesättigten Lösung von Kaliumplumbit behandelt, so wird durch Kaliumplumbit ein stärkerer milchiger Niederschlag erzeugt als bei der Behandlung mit Natriumplumbit. Da nun Petroleum Harze enthält, so ergibt sich, dass die Verwendung von Kaliumplumbit gegenüber der von Natriumplumbit Vortheile bietet. Es wird ferner, wenn man leichtes Petroleum, welches mit Kaliumplumbit raffinirt ist, mit Ozon behandelt, eine vollständige Entfärbung des ersteren erzielt. Eine derartige Wirkung des Ozons tritt nicht ein, wenn das Petroleum mit Natriumplumbit behandelt worden ist.

Zur Reinigung von Erdöl empfehlen W. Stelzer und P. Opitz (D. R. P. Nr. 106 516) einen Zusatz von Terpentinöl oder anderen ätherischen Oelen, welche die Eigenschaft haben, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und ihn an andere Stoffe wieder abzugeben, worauf in dieses Gemisch Luft eingeleitet wird. Der Sauerstoff der letzteren wird durch die betreffenden Oele auf die im Petroleum enthaltenen Verunreinigungen übertragen, wodurch diese verharzt werden. Die gebildeten Harze werden mit Natronlauge oder concentrirter Schwefelsäure ausgeschüttelt und so entfernt.

Zur Reinigung von schwefelhaltigem Erdöl wird nach W. A. Smith (D. R. P. Nr. 108 364) demselben Terpentinöl in dem Verhältniss von 1 Th. Terpentinöl auf je 500 Th. des zu behandelnden Productes hinzugesetzt. Sofern neutrale oder schwerere Destillate zu behandeln sind, kann als vortheilhafter Ersatz für Terpentinöl Colophonium angewendet werden, und zwar im Verhältniss von $2^3/_4$ k für je 100 hl des Destillates. Das Gemisch wird alsdann bis zum beginnenden Sieden erhitzt und erkalten gelassen. Eine Verflüchtigung des Terpentin-

öls, welche beim längeren Erhitzen eintreten würde, wird hierbei vermieden. Die Hinzufügung des Terpentinöls oder der Ersatzsubstanz kann sowohl vor der Erhitzung des Destillates, als auch nach oder während derselben geschehen; zweckmässig wird der Zusatz indessen vorgenommen, bevor die Temperatur einen hohen Grad erreicht hat. Die abgekühlte Flüssigkeit wird in Rührbottiche gepumpt und auf dieselbe Weise fertig behandelt, wie das mit gewöhnlichem Pennsylvaniaöl geschieht, nämlich in folgender Art: Nach Ueberführung in den Rührapparat wird die Mischung mit einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure behandelt und nachdem keine weitere Einwirkung zu erkennen ist, wird die Säure durch Waschen mit Wasser beseitigt. Hiermit entfernt man in der Hauptsache den Terpentinüberschuss bez. den Ueberschuss an Colophonium oder anderer vegetabilischer Substanz, die vorher in das Gemisch eingeführt worden ist. Nach Ablassen des Wassers wird durch Zusatz einer kleinen Menge von Aetznatronlösung oder Ammoniakflüssigkeit jeder geringe, von der Säurebehandlung etwa zurückgebliebene Säurerest neutralisirt. — Nachdem das rohe Destillat mit einem Terpen erhitzt wurde, war der unangenehme Geruch, der dem Ohio und ähnlichen schwefelhaltigen Oelsorten eigen ist, verschwunden und es rochen die meisten der Producte nach dem Behandeln mit Schwefelsäure und Auswaschen mit Wasser und Laugen dem pennsylvanischen Petroleum ähnlich. Die Bestimmung des Schwefels in allen diesen Producten zeigte auch weniger Schwefelgehalt als in den rohen Destillaten. Smith ist der Ansicht, dass die Terpene, welche den fraglichen Oelen den üblen Geruch nehmen, mit den Schwefelverbindungen neue Producte bilden, welche durch die nachfolgende Behandlung entfernt werden und dadurch das Petroleum zum Gebrauch als Brennmaterial tauglich machen. — Der wesentliche Zusatz von Terpentinöl u. dgl. soll alle zur Terpengruppe gehörenden von den Kohlenwasserstoffen $(C_5H_8)_n$ sich ableitenden Substanzen umfassen, indem dieselben mit mehr oder weniger Erfolg brauchbar sind.

Das Ragosin'sche Destillationsverfahren mit Benzindämpfen besprechen S. Stransky und A. Gurwitsch (Chem. Rev. 1900, 89). Aus 100 Th. eines schweren Rückstands (Goudron) erhielt man:

43 Th. Paraffinöl (spec. Gew. 0,906 bis 0,908) von 21 bis 35° Erstarrungspunkt,
7 „ Solaröl,
23 „ Petroleum (spec. Gew. 0,800 bis 0,824) Flammpunkt 30 bis 40° Abel,
5 „ Benzin,
15 „ Pech,
7 „ Verlust.

Der Kohlenverbrauch betrug 10 bis 12 Proc. Wurde derart gearbeitet, dass das Paraffinöl aus dem Oberkessel, in welchem die Dämpfe gecrackt werden, in die untere Destillirblase zurückliefen, so erhielt man aus 100 Th. Goudron:

7 bis	10	Th.	Benzin und Solaröl,
65 „	70	„	Petroleum,
	10	„	Rückstand (Pech).

Eine ähnliche Ausbeute ergab die Crackung von Solarölen. Wurden die gesammten durch Crackung erhaltenen Destillate vereinigt und einer fractionirten Redestillation unterworfen, so ist aus folgenden Tabellen die Zusammensetzung der Destillate ersichtlich.

A) Crackdestillate, gewonnen aus Goudron:

$2^{3}/_{4}$	Proc.,	0,727	spec.	Gewicht
4	„	0,761	„	„
$6^{1}/_{2}$	„	0,788	„	„
$11^{3}/_{4}$	„	0,802	„	„
13	„	0,815	„	„
10	„	0,823	„	„
$16^{1}/_{4}$	„	0,834	„	„
18	„	0,850	„	„
$17^{3}/_{4}$	„	Rückstand und Verlust.		

B) Crackdestillat, gewonnen aus Solaröl:

$4^{1}/_{2}$	Proc.,	0,744	spec.	Gewicht
$5^{3}/_{4}$	„	0,768	„	„
$8^{1}/_{4}$	„	0,782	„	„
13	„	0,799	„	„
$12^{1}/_{2}$	„	0,807	„	„
$14^{1}/_{4}$	„	0,819	„	„
$11^{1}/_{2}$	„	0,837	„	„
$15^{1}/_{4}$	„	0,848	„	„
15	„	Rückstand und Verlust.		

Die Destillate sind gelb, die schwereren nicht leicht raffinirbar. Die Raffinirung des Petrols gelang mit $^{3}/_{4}$ Proc. Schwefelsäure und $^{1}/_{2}$ bis $^{3}/_{4}$ Proc. Aetznatronlauge; beim Stehen wird die Farbe merklich lichter. Das Petroleum, 0,818 spec. Gewicht, Flammpunkt 30° Abel ergab bei einem Verbrauch von 3,1 g für die Kerzenstunde folgende Werthe:

Zu Beginn des Versuches	9,7	Normalkerzen
nach der 1. Stunde	10,1	„
„ „ 2. „	9,3	„
„ „ 3. „	9,5	„
„ „ 4. „	7,0	„
„ „ 5. „	8,5	„
„ „ 6. „	7,8	„
„ „ 7. „	7,4	„

Das Pech hatte ein spec. Gewicht über 1,0, bildet eine gleichartige, glänzende Masse von 40° bis 100° Schmelzpunkt. Die Nobel'sche Batterie destillirt Rohöl, das im Vorwärmer auf ungefähr 100° vorgewärmt wurde und daher von den leichten Essenzen bereits befreit ist, in 14 miteinander verbundenen Blasen derart, dass hierbei nur das Petroleum als Destillat in 14 Hauptfractionen (zu denen noch die Fractionen der Dephlegmatoren kommen) gewonnen wird. Nachdem die Destillate der letzten Blase bei durchschnittlich 280° sieden, so beträgt die Temperaturdifferenz von Blase zu Blase bloss 13°, so dass der Rückstand jeder

einzelnen Blase, der in die nächste Blase gelangt, daselbst nur eine verhältnissmässig geringe Weitererhitzung erfährt. Der Siedevorgang ist deshalb kein stürmischer, die Verdampfungsoberfläche in jeder Blase ist wenig bewegt, und das Zu- und Abfliessen des Rohöls von einer Blase in die andere ist ein ziemlich gleichmässiges. Man nimmt jetzt auch continuirliche Destillationsbatterien, die nur aus 7, selbst aus bloss 5 Blasen bestehen; in letzterem Falle ist die Temperaturdifferenz von Blase zu Blase 36°, ein Intervall, das noch immer eine keineswegs stürmische Destillation zulässt. — Anders in dem Falle, wo die Destillation aller Fractionen in einer Blase erfolgen soll; das zuströmende Oel ist, selbst wenn es vorgewärmt ist, ungleich kälter als der heisse Blaseninhalt, und es ist klar, dass die Entwickelung der leichteren Dämpfe in der über den Siedepunkt derselben erhitzten Blase eine überaus lebhafte sein muss. Die Verdampfungsoberfläche ist trotz der die Siedebewegung mildernden Gegenwart der die Destillation unterstützenden Benzindämpfe stark bewegt, und die Erhaltung eines gleichmässigen Flüssigkeitsstandes in der Blase begegnet nicht leicht zu überwindenden Schwierigkeiten. Sonst lässt sich die Möglichkeit, alle Fractionen gleichmässig aus einem Erdöl zu verdampfen, nicht bestreiten, und erhält man auch aus der Ragosinblase Dampfgemische, welche sämmtliche Fractionen bis zu der gewünschten Dichte enthalten. Fraglich ist es hingegen, ob die Annahme richtig ist, dass die schweren Rückstände gerade zum tiefsten Punkt der geneigt gelagerten Blase hinabgleiten und dort für sich abfliessen werden; es erscheint als viel wahrscheinlicher, dass die Rückstände, welche bis auf wenige Procente in Erdöl lösliche Stoffe sind, sich, wenn sie auch zu Boden sinken mögen, auf ihrem Wege wieder auflösen, oder, was dasselbe ist, für sich nicht so weit ausscheiden werden, dass am tiefsten Punkt der Blase etwas anderes als bloss ein Gemisch von Rückständen mit undestillirten Erdölen abfliessen könnte. Dieser Nachtheil der ununterbrochenen Destillation in einer Blase, dessen Beseitigung kaum glücken dürfte, ist ein sehr schwerwiegender, wenn er auch lange nicht die grossen Vortheile aufwiegen würde, welche die unbestreitbare und nachgewiesene Möglichkeit, alle Fractionen gleichzeitig aus Erdöl in continuirlichem Betriebe aus einer Blase zu erhalten, mit sich bringt. — Allerdings ist diese Möglichkeit, wenn sie einen praktischen Werth besitzen soll, an die Bedingung geknüpft, dass die Zerlegung des Dampfgemisches ausserhalb des Destillirapparates eine derartig scharfe sein muss, dass die Fractionen voneinander vollständig gesondert erhalten werden. Die Ragosin'sche continuirliche Blase kann ohne den dephlegmirenden Colonnenapparat nicht gedacht werden, sie gehören beide zusammen, einander ergänzend, und erst ein sicheres Arbeiten der Colonnen legalisirt den von Ragosin geschaffenen Typus eines continuirlichen Destillationssystems. — Die Ragosin'schen Dephlegmatoren gehören zu den besten Dampffractionirapparaten, welche bis jetzt existiren, und erhält man mittels derselben mit einer Schärfe Fractionen, wie sie sonst kein anderer Dephlegmator liefert. Aber jene

Aufgabe, welche sie beim Ragosindestillirapparat erfüllen müssten, leisten sie nicht, und können sie nicht leisten, weil es physikalische Gründe sind, die es verhindern: die böse Eigenschaft der Rohölflüssigkeiten, Dämpfe zurückzuhalten, kommt ebenso gut ausserhalb der Destillirblase, wie innerhalb derselben zur Geltung, und ebenso wie dieser Umstand das Fractioniren der Dämpfe in der Blase verhindert, verhindert das „Steckenbleiben" der Dämpfe in der sich innerhalb der Colonne dephlegmirenden Flüssigkeit die Gewinnung von einander scharf geschiedener Fractionen. Es fällt dabei ganz besonders ins Gewicht, dass zur Unterstützung der Destillation Benzin verwendet wurde, denn thatsächlich findet sich mit Ausnahme der allerschwersten Fractionen in jeder weiteren und namentlich in den leichten Destillaten eine bestimmte Menge mitcondensirtes Benzin. Ragosin meint zwar, dass es ein Leichtes wäre, die Fractionen hinterher zu entbenziniren, jedenfalls wäre das um vieles weniger schwer als die Entwässerung der Destillate bei der Wasserdampfdestillation. Das ist nicht richtig; leichte Destillate scheiden sich bei mehr oder minder längerem Stehen vollständig vom Wasser, und nur bei schweren Oelen ist eine Erwärmung derselben nothwendig; die benzinhaltigen Destillate müssen jedoch durchwegs bis 150° erwärmt und dann erst zur Entfernung jeglicher Benzinspuren mit Wasserdampf ausgeblasen werden. — Damit erscheint die Verwendbarkeit des Ragosin'schen Apparates zur blossen continuirlichen Destillation wesentlich eingeschränkt, indem überall dort, wo es sich um die Gewinnung von möglichst gesonderten Fractionen handelt, dieses System keine Anwendung finden kann. Es steht wohl dem nichts im Wege, auf demselben Apparat an Stelle des Benzins überhitzten Wasserdampf als Destillationsmittel zu verwenden; aber selbst in diesem Falle arbeitet der Dephlegmator nicht mit der unbedingt erforderlichen Schärfe, um beispielsweise aus Rohöl ein Petroleum vom erforderlichen Test zu erhalten. Handelt es sich indess darum, solche Destillate zu erzielen, welche nach der ersten Destillation ohnehin einer Redestillation unterzogen werden müssen, so entfällt dieser Einwand gegen das Ragosin'sche System und speciell in dem Falle, wo es sich um die Gewinnung von Crackdestillaten handelt, welche einer Redestillation bedürfen, wo also eine Fractionirung der ersten Destillate als überflüssig erscheint, würde der geschilderte Uebelstand als solcher in Wegfall kommen. — Beim Ragosin-Apparat als Crack-Apparat hat der Unterkessel die Aufgabe als continuirliche Destillirblase, den sie schliesslich erfüllt. Es ist nur noch zu erwähnen, dass bei der Destillation von Rückständen mittels Benzin in der Destillirblase eine geringe Koksausscheidung stattfindet, welche indess die Contuinität der Destillation kaum hindert, wenn man durch Bürsten, welche am Boden der Blase sich befinden und die von aussen her zu bethätigen sind, von Zeit zu Zeit den abgesetzten Koksstaub zum tiefsten Punkt der Blase kehrt, von wo er mit den schweren Rückständen abgeführt wird. Die Dämpfe, welche ein Gemisch der Dämpfe aller Fractionen, in Benzindampf gelöst,

vorstellen, gelangen in den leeren Oberkessel, der erhitzt wird, und sollen sie daselbst unter der Einwirkung der hohen Temperatur in leichtere Kohlenwasserstoffe zerlegt werden. — In der gewöhnlichen Crackblase werden Rückstände (oder schwere Oele) erhitzt, ohne dass die Destillation durch irgend ein Mittel unterstützt wird; die gebildeten Dämpfe von sehr geringer Tension vermögen nicht die Blase zu verlassen und condensiren sich wieder im Dampfraume; unter der fortgesetzten Einwirkung der zugeführten Wärme beginnt sich ein Theil der im flüssigen Zustande befindlichen schweren Kohlenwasserstoffe zu zersetzen, und es steigen nun die durch die Zersetzung gebildeten leichten Kohlenwasserstoffe, welche eine hierzu hinreichende Spannkraft besitzen, aus der Blase, hierbei etwas schwere Dämpfe mitziehend. Man pflegt allgemein die Dämpfe von Crackblasen durch einfache Dephlegmatoren zu führen, in welchen sich die mitgezogenen schweren Dämpfe zum Theil wieder condensiren können, um von da den Weg zurück in die Blase zu nehmen. Nur die leichten Dämpfe vermögen die Höhe des Dephlegmators zu überwinden und gelangen in den Kühler. Dieser Vorgang geht in der Blase fortwährend, aber sehr langsam vor sich; je langsamer die Destillation geführt wird, um so weniger schwere, unzersetzte Dämpfe werden entwickelt, so dass die durch die Zersetzung der Flüssigkeit gebildeten leichten Dämpfe auch um so weniger schwere Dämpfe mit sich fortzuschleppen Gelegenheit haben. Je intensiver hingegen geheizt wird, um so mehr unzersetzte Dämpfe steigen empor, und sie erhalten durch die Ueberhitzung auch eine gesteigerte Tension, wodurch die zur Erhaltung möglichst leichter Destillate nöthige Dephlegmation verringert wird. Bei einer richtig geleiteten Crackung wird also die Blase, wenn die Destillation einmal in Gang gekommen ist, sehr langsam getrieben werden müssen, und erhält man um so leichtere Crackdestillate, je langsamer die Destillation vor sich geht. — Die Zersetzung der flüssigen Rückstände ist demnach kein glatter, rasch und quantitativ verlaufender, einfacher chemischer Process, sondern allmählich, unter der dauernden Einwirkung der Wärme auf die Molecüle, zerfallen sie und zersetzen sie sich in leichtere Kohlenwasserstoffe, theils durch blossen Zerfall, theils durch Abscheidung von Kohlenstoff. — Die landläufige Ansicht, dass das Cracken vorwiegend derart erfolgt, dass die Dämpfe sich an den heissen Kesselwänden zersetzen, ist unrichtig, und haben Versuche mit galizischen und rumänischen Oelen die Unrichtigkeit dieser Anschauung erwiesen. Es wurden die Dämpfe von schweren Oelen durch beträchtlich lange Rohrspiralen, welche über die Rothglut hinaus erhitzt waren, geführt und kaum Spuren von Zersetzungsvorgängen wahrgenommen.

Paraffin in russischem Erdöl. Nach A. Shukoff und N. S. Pantjuchoff (Chem. Rev. 1900, 94) wurden 100 g der betreffenden Naphta in einer schwer schmelzbaren Retorte destillirt; die bis 300° übergehenden Oele wurden für sich aufgefangen und die Destillation weiter geführt bis in der Retorte nur fester Koks zurückblieb; es zeigte sich, dass in dem bis zu 300° übergehenden Oele Paraffin nur

spurweise nachweisbar war, so dass nur der höher siedende Antheil zur Bestimmung angewandt wurde. Die Bestimmung selbst wurde nach dem Verfahren von Zaloziecki durchgeführt, doch so, dass das ausgeschiedene Paraffin einen Erstarrungspunkt von 54° hatte. Die russische Naphta scheint mehr harzartige Producte zu enthalten, als die galizische, so dass anstatt der von Zaloziecki vorgeschriebenen Verhältnisse der beiden Alkohole von 1:1, auf 2 Th. Amylalkohol nur 1 Th. Aethylalkohol angewandt und dabei seine Stärke bis 90° (anstatt 75°) gesteigert wurde; bei manchen Naphtasorten (so z. B. der von Puta) sowie bei im Grossen dargestellten Crack-Producten musste der Aethylalkohol noch in kleineren Mengen angewandt werden, nämlich im Verhältnisse 3:1, ja sogar 4:1. Diese Veränderungen im Alkoholgemisch haben selbstverständlich einen grossen Einfluss auf die ausgeschiedene Paraffinmenge; es erscheint aber richtig, wenn man zur Erhaltung vergleichbarer Resultate nicht nur die Methode als constant betrachtet, sondern das, wenn auch auf verschiedene Weise erhaltene Endproduct:

Paraffingehalt bei verschiedenen Alkoholverhältnissen auf 5 g Oel.

Nr. des Oeles	Amyl-alkohol	Aethyl-alkohol	Proc. Paraffin	Schmelz-punkt
N. 120	25	2,5	14,5	39°
"	25	18,7	4,8	44°
"	25	12,5	2,1	54°
N. 5	25	12,5	1,5	42°
"	30	10,0	0,61	58°
N. 13	50	25	14,26	48°
"	75	25	6,40	57°

Die Versuche zeigen, dass bei einigen russischen Erdölen eine industrielle Gewinnung von Paraffin aussichtsvoll erscheint.

Hochsiedende feste Kohlenwasserstoffe aus den letzten Destillationsproducten des Erdöls untersuchten R. Zaloziecki und L. Gans (Chemzg. 1900, 536). Die Rückstände, welche in den Petrolkesseln nach dem Abdestilliren der Leuchtölantheile verbleiben, werden entweder direct als Vulcanöl, Petrolsatz u. dgl. verkauft, oder in Schmierölblasen abgelassen und hier auf Schmieröldestillate weiter verarbeitet. Diese Destillation erfolgt mit Unterstützung von überhitztem Wasserdampf, und es werden etwa $^2/_3$ der Blasenfüllung zumeist abgetrieben, die Reste aber in Gasölblasen (Crackkessel) gedrückt und hier ohne Unterstützung des überhitzten Dampfes bis auf Pech oder Koks erhitzt. Je nach dem Material gelangen in die Gasölblasen verschieden viele (z. B. 8 bis 14) Nachfüllungen. Zum Schlusse der Destillation treten bei Verarbeitung gemischter (russischer und galizischer) Rückstände aus der Gasölblase gelb-braune und grün-braune, schwere, zähe Destillate aus, die leicht erstarren. Diese Endproducte bilden das Erdölharz.

Die Menge bez. Ausbeute an Erdölharz, bezogen auf das Rohpetroleum, beträgt etwa 0,04 Proc. Das Erdölharz hat einen unangenehmen Geruch, ist weich-klebrig und verändert am Lichte seine Farbe von gelblich-grün zu braun, es dunkelt nach, im Geruch und Aussehen erinnert es sehr an das „green grease" der Anthracenfabrikation. Bei längerem Stehen an der Luft in dünner Schicht erhärtet dasselbe, ohne spröde zu werden. Wird Erdölharz mit Benzin öfters gewaschen und dann mittels einer Filterpresse gepresst, so erhält man es in Form gelbgrüner Presskuchen von ziemlicher Reinheit, welche dem Rohpetrocen der früheren Autoren entsprechen. In reinerem Zustande und lichtgelber Farbe erhält man das Petrocen, wenn man das rohe Erdölharz in der 10-fachen Menge Benzin löst, mit der 5-fachen Menge absolutem Alkohol fällt und den Niederschlag mit einer Mischung von 2 Th. Benzin und 1 Th. Alkohol wäscht. — Nach den Untersuchungen sind Petrocene feste, hochschmelzende Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n-20}, die in den letzten Destillationsproducten des Erdöles bei dessen Abtreibung bis zum Koks sich bilden (diese Annahme ist zulässig, denn im rohen Erdöl sind sie niemals beobachtet worden) und in dem rothen Pech, bez. in reinerem Zustande in dem daraus dargestellten Rohpetrocen auftreten. Die Petrocene lösen sich in conc. Schwefelsäure, geben keine Chinone, verbrennen mit Chromsäure vollständig, werden nicht zu aromatischen Carbonsäuren oxydirt, bilden Pikrate nur in der Chloroformlösung und werden leicht hydrogenisirt; über ihre Constitution lässt sich vorläufig nichts aussagen.

Leuchtgas.

Retortenofen mit geneigt liegenden Retorten von A. Geyer (D. R. P. Nr. 115 302) ist gekennzeichnet durch zwei zu beiden Seiten des Ofens unterhalb des untersten befeuerbaren Theiles der Retorten angeordnete schachtförmige Brenner mit Regelung der Generatorgas- und Luftzuströmung, über deren Sohle Generatorgas mit vorher erhitzter Luft in regelbaren Mengen zusammengeführt wird, wonach die frei entwickelten Flammen die Retorten einzeln umkreisen und die Verbrennungsproducte im rückwärtsliegenden oberen Theil des Ofens in einem lothrechten Kanal zur Vorwärmung der zu den Brennern zu leitenden Luft nach dem Gleichstromprincip abgeführt werden.

Zur ununterbrochenen Herstellung von Leuchtgas empfiehlt E. Nicolaus (D. R. P. Nr. 109 006) schrägliegende Retorten, welche miteinander verbunden sind und auch in Verbindung mit dem Kohlenmagazin einerseits und dem Sammelbehälter der Rückstände andererseits stehen. In diesen Gaserzeugern ist die vollständige Ausnutzung des Materials zur Gasbereitung ermöglicht. Die Retorten werden von aussen beheizt, Generatorgase können mithin nicht auftreten. Diese Aussenbeheizung geschieht durch einen Theil des in der unteren Retorte gebildeten Wassergases. Dieses Gas leitet man durch geeignete Rohre

aus der Retorte entweder nach den Reinigern und Kühlgefässen, oder man führt es auch direct an die Verbrennungsstelle.

Ausschaltevorrichtung für Gaserzeugungsretorten bez. Gaszuleitungsrohre für trockne und nasse Arbeit von E. Besemfelder (D. R. P. Nr. 105 500 und 111 358) ist dadurch gekennzeichnet, dass über die in einen gemeinsamen Sammler geeignet weit hineinragenden Gaszuführungsrohre mit Deckel versehene, leicht auf- und abbewegbare Ueberstülprohre derart angeordnet sind, dass sie mit zweckentsprechender Abdichtung als Abschluss für die Zuführungsrohre verwendet werden können.

Bei der Theervorlage von G. Horn (D. R. P. Nr. 111 147) ist die den Reinigungskanal *f* (Fig. 7) durchquerende Abzugsleitung *i* für das Gas nicht in sich geschlossen, sondern unten offen. Sie wird unten durch das im Reinigungskanal stehende Wasser begrenzt, indem die beiden Seitenwände *k* der Abzugsleitung ein wenig in das Wasser der Vorlage tauchen. Da diese Tauchränder hinter der bis unter den Rand des Gaseinführungsrohres *g* hinabreichenden Scheidewand *c* liegen, so stehen sie, so zu sagen, in ruhigem Wasser, d. h. es kann hier trotz der geringen Tauchtiefe dieser Ränder niemals Gas in den Reinigungskanal eintreten, wenn auch die Wasseroberfläche in dem Raume *d* selbst durch den Gaseintritt stark erregt ist.

Vorrichtung zum Druckausgleich an Vorlagen der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actien-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 103 440). Um zu verhindern, dass bei wachsendem Druck

Fig. 7.

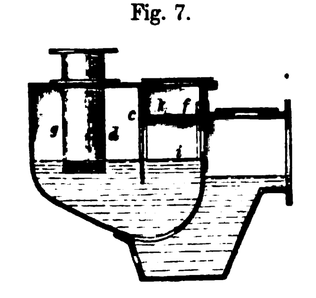
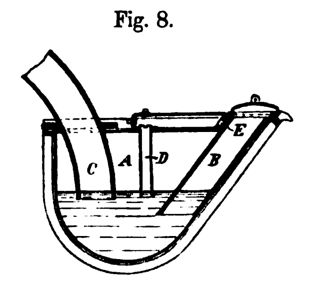


Fig. 8.



in der Vorlage, z. B. beim Stillstehen des Exhaustors, die Mündung des Gaseinleitungsrohres *C* (Fig. 8) über den Wasserspiegel der Vorlage *A* kommt, hat das die Verbindung zwischen dem Gasraum der Vorlage und der Luft im Reinigungsraum *B* herstellende Sicherheitsrohr einen Schenkel *D*, der weniger Tauchtiefe hat als das Gaseinführungsrohr *C*. Es ist ersichtlich, dass bei etwaiger Druckerhöhung das Gas erst durch das Rohr *D* abströmt, ehe bei *C* die Flüssigkeit verdrängt werden kann, hierbei wird das Gas durch den wagerechten Schenkel des Sicherheitsrohres und Oeffnung *E* nach dem Reinigungsraum *B* übergeleitet und so

das Gleichgewicht hergestellt, welches ein vollständiges Verdrängen der Flüssigkeit, d. h. ein Freilegen der unteren Mündung des Gaseinführungsrohres *C* verhindert. Das offene Rohr mit Schenkel *D* lässt im Gegensatz zu den bekannten Verbindungsrohren mit Hahn Gas selbstthätig von dem Gasraum der Vorlage *A* nach dem Reinigungsraum *B* strömen, sobald der Wasserstand in ersterem eine noch zulässig tiefste Stellung erreicht hat, und dadurch wird ohne Zuthun des Arbeiters die Aufhebung des Tauchens des Eintauchschenkels *D* selbstthätig gesichert.

Trockner Gasreiniger von C. Wenner (D. R. P. Nr. 107 371).

Entfernung von Naphtalin und Cyan aus Gas. Nach C. Bueb (J. Gasbel. 1900, 747) wird das Leuchtgas direct hinter dem Theerabscheider in innige Berührung mit einer ganz concentrirten Eisenlösung gebracht. Zur praktischen Durchführung der Methode hat sich ein rotirender Wäscher, ähnlich construirt wie der Standardwäscher, nur mit einer geringen Anzahl von Kammern, gut bewährt. Der Wäscher ist in mehrere von einander getrennte Kammern getheilt. Das Gas durchströmt den Apparat in der einen Richtung, während in der entgegengesetzten Richtung die Absorptionsflüssigkeit bewegt wird. Letztere wird in einfacher Weise durch Auflösung von gewöhnlichem käuflichen Eisenvitriol in Wasser hergestellt. Die concentrirte Lösung, welche etwa 20° Bé. spindelt und eine nahezu gesättigte Eisenvitriollösung mit einem Gehalt von etwa 28 Proc. $FeSO_4 . 7H_2O$ darstellt, wird in eine kleine Sammelgrube abgelassen und von da mittels einer durch die Dampfmaschine des Wäschers angetriebenen Flügelpumpe in die letzte Kammer des Wäschers eingepumpt. Hier trifft die Eisenvitriollösung mit einem Gase zusammen, welches in den vorhergehenden Kammern bereits fast vollständig von seinem Cyan befreit ist. Die Eisenvitriollösung erfährt zunächst eine chemische Veränderung dahingehend, dass sie durch den Schwefelwasserstoff und Ammoniakgehalt des Gases quantitativ in Schwefeleisen und eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak umgesetzt wird. Diese Umsetzung ist je nach der geringeren oder grösseren Gasproduction in 5 bis 9 Stunden beendet. Die vorher hellgrüne durchsichtige Eisenvitriollösung hat sich dabei in eine schwarze schlammige Masse verwandelt. Das Schwefeleisen bleibt in der schwefelsauren Ammoniaklösung aufgeschlämmt. — Durch die erwähnte Pumpe des Wäschers wird nunmehr der Inhalt dieser Kammer nach der folgenden Kammer gepumpt, woselbst die eigentliche Cyanabsorption erst beginnt. Das Cyan, bez. das Cyanammonium, in welcher Form das Cyan an dieser Stelle stets vorhanden ist, tritt mit dem Schwefeleisen in Reaction unter Bildung eines unlöslichen Ferrocyanammonium-Doppelsalzes, während Schwefelwasserstoff aus dem Schwefeleisen wieder frei wird und mit dem Gas weitergeht. Der Inhalt dieser Kammer durchzieht allmählich auch die anderen Kammern, und in diesen schreitet die Cyandoppelsalzbildung immer weiter fort, bis zuletzt fast das gesammte Schwefeleisen wieder vom Cyan zerlegt ist. Man kann mit dem blossen Auge schon die fortschreitende Reaction erkennen an der stets heller werdenden

Farbe des Schlammes. Die eben beschriebene Reaction, wonach das Cyan auf frisch gebildetes Schwefeleisen unter in Freiheitsetzung von Schwefelwasserstoff einwirkt, ist ausserordentlich wichtig für die Beurtheilung unserer Schwefelreinigung, und hier liegt die Erklärung, warum trotz Verwendung guter Massen oft nur sehr schwierig eine gute Schwefelwasserstoffabsorption stattfindet. Das Cyan wirkt dieser Bildung geradezu entgegen, und, wie weiter gezeigt wird, ist die schwefelreinigende Wirkung der Reinigungsmasse nach der Entfernung des Cyans unverhältnissmässig viel grösser. Der Schlamm verlässt zuletzt den Cyanwäscher als ein gelb bis braun gefärbtes Reactionsgemenge, welches die Consistens eines gutartigen Theeres besitzt. Der Gehalt des den Wäscher verlassenden Schlammes an Cyan entspricht ungefähr einem Gehalt von 18 bis 20 Proc. gelbem Blutlaugensalze = 12,2 bis 13,5 Proc. Blau; ausserdem enthält der Schlamm noch 6 bis 7 Proc. Ammoniak. Dieser Schlamm wird in einem Behälter gesammelt und kann dann direct an Blaukalifabriken verkauft werden. Es enthält dieser Roh-Cyanschlamm 6 bis 7 Proc. Ammoniak, und dieser Ammoniakgehalt bildet ungefähr ein Drittel des gesammten in der Gasanstalt gewonnenen Ammoniaks. Da die meisten, namentlich grosse Gasfabriken ihre Gaswasser selbst auf Ammoniakproducte verarbeiten, so legen diese Gasanstalten auch meist Werth darauf, ihr Ammoniak wenn möglich zur Selbstverarbeitung zu behalten. In diesem Falle empfiehlt es sich, für diese Gasfabriken den Roh-Cyanschlamm in folgender Weise weiter zu verarbeiten. Der aus dem Cyanwäscher kommende Cyanschlamm wird in einem Kocher mit directem Dampf aufgekocht. Es entweichen die flüchtigen Ammoniakverbindungen, wie Schwefelammonium und kohlensaures Ammoniak, zusammen mit Wasserdämpfen. Diese Destillate werden durch den Kühler geleitet, wo sie sich condensiren und als ein Ammoniakwasser von 5 Proc. NH_3 den Kühler verlassen. Dieses Wasser kann direct zu dem Gaswasser in die Cisterne zurückgegeben werden. Der Ammoniakmenge nach bildet dies beim Kochen überdestillirende Ammoniak ungefähr $^1/_4$ des im Rohschlamm enthaltenen. Im Kocher selbst ist während der Destillation auch noch eine chemische Umsetzung vor sich gegangen, indem die etwa in löslichem Zustande noch vorhandenen Cyanverbindungen quantitativ in unlösliches Ferrocyanammoniumdoppelsalz verwandelt wurden, so dass das im Kocher zurückbleibende Reactionsproduct nur noch aus dem absolut unlöslichen Ferrocyanammoniumdoppelsalz und aus einer cyanfreien schwefelsauren Ammoniaklösung besteht. Das Destillationsrohr nach dem Kühler wird nunmehr geschlossen und der Inhalt des Kochers mittels Luftdruck, welcher durch die kleine am Kocher befindliche Luftpumpe erzeugt wird, durch die Filterpresse gedrückt. In der Filterpresse bleibt als Presskuchen das Ferrocyanammoniumdoppelsalz zurück, während die schwefelsaure Ammoniaklösung durch die Filterpresse hindurchfliesst und zweckmässig in einer Eindampfpfanne direct zur Krystallisation eingedampft wird. Fabricirt die Gasfabrik schwefelsaures Ammoniak aus Gaswasser, so leitet man die nahe

bis zum Krystallisationspunkt eingedampfte schwefelsaure Ammoniaklösung direct in die Saturationskästen. Selbstverständlich kann man die schwefelsaure Ammoniaklösung, welche etwa 10 Proc. schwefelsaures Ammoniak enthält, auch direct zum Gaswasser zurückgeben, indess ist es immer vorzuziehen, die Lösung direct einzudampfen, da man dadurch ein sehr billiges, schwefelsaures Ammoniaksalz enthält. In der schwefelsauren Ammoniaklösung ist etwa die Hälfte des im rohen Cyanschlamm vorhandenen Ammoniaks enthalten, während das letzte Viertel chemisch gebunden in dem in der Presse zurückbleibenden Blaupresskuchen verbleibt. Die in der Filterpresse verbleibenden Blaupresskuchen enthalten ungefähr 30 Proc. Blau = 44 Proc. gelbes Blutlaugensalz und etwa 4 Proc. Ammoniak. (D. R. P. Nr. 112459.)

Zur Abscheidung des Naphtalins wird das Leuchtgas bald hinter dem Theerabscheider in innige Berührung mit einem sehr hoch siedenden Steinkohlentheeröl, welches vor seiner Verwendung mit 3 bis 4 Proc. Benzol versetzt ist, gebracht. Ein solches Oel hat die Eigenschaft, das im Gase in Dampfform vorhandene Naphtalin demselben zu entziehen und sich je nach der Temperatur bis zu einem Gehalt von 25 Proc. anzureichern. Die Absorption des Naphtalins durch dieses Oel ist so vollständig, dass eine Naphtalinausscheidung aus einem Leuchtgase, welches mit einem solchen Oele gewaschen worden ist, nicht mehr vorkommen kann. Die praktische Durchführung der Naphtalinabsorption ist mit dem Cyanabsorptionsverfahren mit gutem Erfolg verbunden worden. Man verwendet dazu einen Wäscher mit 6 Kammern, welcher gleichzeitig für Naphtalin- und Cyanabsorption eingerichtet ist. Die ersten 2 Kammern des Wäschers dienen zur Naphtalinabsorption, die letzten 4 zur Cyanabsorption. Durch diese Verbindung ist es möglich, die Apparatur für diese beiden Verfahren möglichst billig zu gestalten. Das zur Absorption des Naphtalins dienende Oel wird in die zweite Naphtalinkammer des Wäschers eingefüllt, während die Kammern durch einen Ueberlauf miteinander verbunden sind. Die dem Gaseintritt zunächst gelegene erste Kammer sättigt sich allmählich mit Naphtalin und der Inhalt der Kammer wird, wenn der Sättigungsgrad erreicht ist, abgelassen und in die zweite Kammer frisches Oel nachgegeben, bis die Kammer I wieder gefüllt ist. Die Sättigung des Oeles mit Naphtalin wird durch eine einfache Destillationsprobe bestimmt. Dieselbe wird so vorgenommen, dass 100 cc des Oeles bis zu einer Temperatur von 270° abdestillirt werden. Erstarrt das übergehende Destillat nach dem Erkalten vollständig in der Vorlage, so kann das Oel als gesättigt angesehen werden. Wie intensiv das Oel Naphtalin absorbirt, geht daraus hervor, dass z. B. die erste Kammer bei einem Durchgange von 50000 cbm Gas 44 k Naphtalin absorbirt hat; die zweite Kammer 17,5 k, eine dritte Kammer dagegen nur 0,83 k, womit erwiesen ist, dass zwei Kammern zur Naphtalinabsorption vollständig genügen. Die praktischen Resultate, welche auf der Gasanstalt Dessau mit dem Verfahren gewonnen worden sind, zeigen, dass der Naphtalin-

gehalt des Dessauer Leuchtgases direct hinter dem Pelouzeapparat bei einer Temperatur des Gases von etwa 25° etwas über 1 g Naphtalin in 1 cbm beträgt. Der Naphtalingehalt des Gases sinkt mit niedriger Temperatur des Gases, indess ist es wünschenswerth, das Gas schon bei möglichst hoher Temperatur von Naphtalin zu befreien, da man hierdurch schon einen möglichst grossen Theil der Rohrleitung auf der Gasanstalt vor den unangenehmen Naphtalinablagerungen behütet.

Destillationskokereien als Gasanstalten. Nach H. Wiechell (J. Gasbel. 1900, 731) gilt für Otto-Hoffmann-Oefen [1]) folgende Aufstellung:

Von den in einem Otto-Hoffmann-Ofen in 24 Stunden producirten 1000 cbm Gas sind 400 als Ueberschuss für die Abgabe übrig. Für beispielsweise eine Leistung von 20 Mill. cbm Bedarfsgas im Jahre würde eine Anlage von 135 Oefen erforderlich sein. Diese kosten einschliesslich der Einrichtungen für Benzolgewinnung 2430000 Mk. Hierzu kommen für Gasbehälter etwa 1500000 Mk., demnach 3930000 Mk. Die Anlagekosten einer Retortengasanstalt von gleicher Productionsfähigkeit an Gas belaufen sich unter der Annahme gleich grosser Gasbehälter auf etwa 4500000 Mk. Die Anlagekosten der in gleicher Weise ausgestatteten Destillationskokerei sind demnach ungefähr um 570000 Mk. geringere. Als Verkaufspreis für Gas mögen im Durchschnitt nach seinem Heizwerthe für 1 cbm 12 Pfg. bezahlt werden, gleichgültig ob es als Leucht- oder Heizgas abgegeben wird. Demnach ergibt die Retortenanlage 20000000 × 12 = 2400000 Mk., die Kokereianlage aber auf dieser Grundlage, da das Gas nur 95 Proc. des Heizwerthes des Retortengases besitzt, 2280000 Mk. Die Kokereianlage bringt mit Bezug auf die Anlagekosten 4,67 Proc. mehr ein. Noch deutlicher treten die Unterschiede hervor bei der Berechnung der in beiden Fällen entgasten Kohlen und der daraus erzielten Erträge für die Nebengewinnung. In der Retortenanstalt werden gewonnen aus 70000 t Kohle 20000000 cbm Gas,

Koks 70 Proc.	= 49000 t	(à 15 Mk.) =	735000 Mk.
Theer 3,5 Proc.	= 2450 „	(à 20 „) =	49000 „
Ammonsulfat	= 700 „	(à 240 „) =	168000 „
Ferrocyankalium nach Bueb 4 g für 1 cbm	= 80 „	(à 1150 „) =	92000 „
		Summe	1044000 Mk.

Die Destillationskokerei erfordert für einen Gasüberschuss von 20 Mill. cbm Gas eine Verkokung von 175000 t Kohle. Daraus ergibt sich:

Production an Koks 70 Proc.	= 123000 t =	1845000 Mk.
„ „ Theer 3,5 Proc.	= 6120 „ =	122400 „
„ „ Ammonsulfat 1 Proc.	= 1750 „ =	420000 „
und, da die Cyanwäsche in diesem Falle auch auf das zu den Oefen zurückkehrende Heizgas, also im Ganzen 50 Mill. cbm Gas ausgedehnt wird — nach den Mittheilungen von Otto & Cp. 1,5 g für 1 cbm — Ferrocyankalium . . .	75 „ =	86250 „
	Summe	2473650 Mk.

Verfahren zur Erzeugung von Oelgas der Compagnie internationale des procédés A. Seigle (D. R. P. Nr. 114425) soll dadurch gekennzeichnet sein, dass ohne Zuhilfenahme irgend welchen

---

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 209 (Braunschweig 1901).

anderen Brennstoffes die Retorten durch ein in Form eines Sprühregens eingespritztes und verbrennendes Gemisch der Oele der Destillationsnebenproducte mit Wasserdampf befeuert werden (?).

Zur Erzeugung von Gas aus Müll, Kehricht u. dgl. wollen E. Pilous und Ottermann & Cp. (D. R. P. Nr. 106 263) schräge Retorten verwenden.

Theere aus amerikanischen Gaswerken hatten nach A. H. White und H. W. Hess (J. Chemical 1900, 509) folgende Zusammensetzung:

	Theer von einem grossen Werk: Hydraulik-theer	Theer von einem grossen Werk: Theer aus dem Theer-scheider	Theer von einem grossen Werk: Destillation im Grossen	Theer von einem kleinen Werk
Ammoniakwasser .	4,88	5,65	1,8	0,23
Leichte Oele . . .	—	0,49	3,2	—
Kreosotöl	1,77	5,07	8,1	9,20
Rohnaphtalin . .	0,26	7,33		0,75
Anthracenöl . . .	5,57	10,30		—
Rohanthracen . .	1,47	1,41		—
Reines Anthracen .	0,40	—	—	—
Phenole	0,07	0,13	—	0,65
Pech	82,65	68,25	84,4	87,86
	97,07	98,63	97,5	98,69

Die Dampftension der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlengases bestimmten Allen (J. Chemical 1900, 209) und W. Irwin (J. Chemical 1899, 109). Darnach gibt 1 t Lancashirekohle etwa:

	Siedepunkt	Im Gas	Im Theer	Zusammen
		k	k	k
Benzol	80,4	8,2	0,4	8,6
Toluol	111	2,7	0,3	3,0
Xylol	137 bis 142	0,2	0,5	0,7
Cumol	163 bis 169	0,05	0,1	0,2
Naphtalin	218	0,07	5,9	5,9
Phenol	184	—	0,4	0,4
Pyridin 90proc. . .	120 bis 140	—	0,15	0,15
Anthracen . . .	360	—	0,15	0,15
Phenanthren . . .	340	—	0,4	0,4
Höhere Phenole und versch. schwere Oele	200 bis 400	—	10,—	10,—
Pech	—	—	42,2	42,2
		11,22	60,5	71,7

Es ist zwar auch eine geringe Menge von Paraffinen vorhanden; wollte man die Verkokungstemperatur auf den Grad erniedrigen, wie er

vor 30 oder 40 Jahren in den Gaswerken üblich war, so wäre der Erfolg die Vergrösserung des Gehaltes an diesen Stoffen im Theer und im Gas. Ferner würde die Erniedrigung der Destillationstemperatur eine geringere Pechausbeute, ein Mehr an verschiedenen Oelen zur Folge haben, während Phenanthren und Anthracen ungefähr gleich bleiben würden. Die Mengen an Pyridin und Phenol wären grösser, an Naphtalin kleiner, an Cumol und Xylol grösser, an Toluol ungefähr dieselben. Bedeutend jedoch ginge die Menge des Benzols zurück und zwar auf 3,5 k für die Tonne Kohle. Thatsächlich ist in Folge der jetzigen hohen Verkokungstemperatur der Procentgehalt an den primären Verbindungen der aromatischen Reihe Benzol und Naphtalin grösser geworden zum Theil auf Kosten ihrer Methylderivate Xylol u. dgl. und der Paraffine, hauptsächlich jedoch, weil Phenole und die hochsiedenden Oele unbekannter Constitution zersetzt oder an der Bildung verhindert wurden (J. Gasbel. 1900, 794). Die hohen Verkokungstemperaturen haben zur Folge, neben der Vergrösserung der Gasausbeute, einerseits die grössere Benzolerzeugung, andererseits Verringerung der im Theer absorbirten Menge des Benzols und seiner Homologen in Folge der Verringerung, welche der Oelgehalt des Theers erfuhr. Der Hauptnachtheil der hohen Temperaturen ist der, dass mehr Naphtalin und weniger Oele von ungefähr derselben Dampftension wie die des Naphtalins entstehen, die es im Theer zurückhalten oder bei Abscheidungen in den Röhren lösen könnten. — Die Bestimmung der Dampftension ergab:

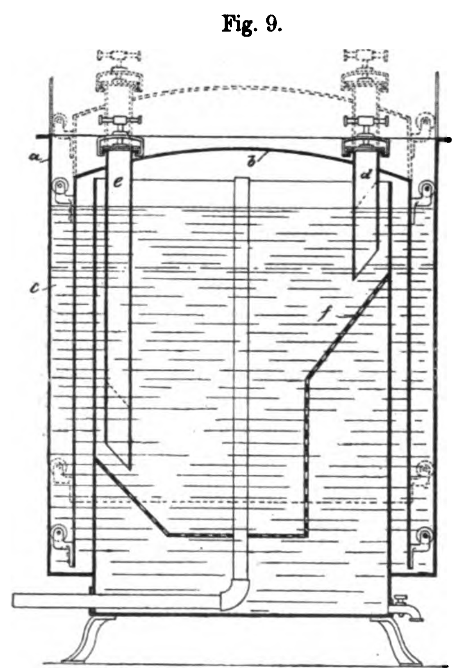
	10°	15°	20°	25°
	mm	mm	mm	mm
Benzol	48	61,0	79	—
Toluol	—	19,4	—	—
Xylol 3	—	6,3	—	—
Cumol 3	—	1,5	—	—
Naphtalin	—	0,03	—	0,08

Daraus lässt sich berechnen, wie viel Procent des Gases mit einem seiner Bestandtheile gesättigt sind. So würden bei einem Gas von der gegebenen Zusammensetzung bei 15° 10,7 Proc. mit Benzol, 9,5 Proc. mit Toluol gesättigt sein. Unter der Voraussetzung, dass 77 Proc. mit Naphtalin gesättigt sind und die Tension des Naphtalins bei 15° 0,03 mm beträgt, sind in 1000 cbm 160 g enthalten. Bei 25° könnten sich 320 g im Gas finden. Da eine grosse Menge Naphtalin im heissen Gase enthalten ist, so könnte das gekühlte leicht übersättigt sein; jedoch ergaben die Bestimmungen Irwin's im gekühlten Rohgas nicht viel mehr Naphtalin, als der entsprechende Sättigungsdruck erwarten liess, so dass anzunehmen ist, dass die Ausscheidungen nicht in einer Uebersättigung, sondern in Temperaturschwankungen ihren Grund haben.

Acetylen.

Acetylenentwickler. Nach C. Kuhn (D. R. P. Nr. 115 123) zeigt Fig. 9 das Entwickelungsgefäss *a* und die entsprechend geführte Gassammelglocke *b*, welche in den das Entwickelungsgefäss umgebenden, mit Wasser gefüllten Ringraum *c* taucht. Man lässt den Einfüllschacht *d* bei niederstem Stande der Gassammelglocke möglichst kurz in das Wasser des Entwickelungsgefässes eintauchen, wobei der schräge Siebboden *f*, der das Carbid nach der Mitte des Entwickelungsgefässes führt, unmittelbar unterhalb der Mündung des Einfallschachtes liegt, so dass beim Einwerfen des Carbides möglichst wenig Acetylen entwickelt wird, so lange das Carbid den Einwurfschacht durchfällt. Lässt man aber den Einwurfschacht nur ganz kurz in das Wasser tauchen, wie z. B. bei *d* dargestellt, so erhebt sich beim Steigen der Glocke die Mündung des Einwurfschachtes über den Wasserspiegel (in der Zeichnung punktirt). Soll nun Carbid nachgefüllt werden, so würde beim Lösen des Schachtverschlusses einerseits viel Gas aus der Glocke ins Freie entweichen, andererseits aber würde Luft in die Gassammelglocke gelangen. Es wird daher neben dem Einfüllschachte *d* ein zweiter (Nachfüll-) Schacht *e* angeordnet, welcher in derselben Weise wie *d* von der Gassammelglocke getragen wird und mit gleichem Verschlusse versehen ist. Dieser zweite Schacht *e* taucht so tief in das Entwickelungsgefäss ein, dass seine Mündung auch beim Heben der Glocke unter dem Wasserspiegel verbleibt. Soll nun der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so füllt man Carbid durch den kurz eintauchenden Schacht *d*; soll dann nachgefüllt werden, so geschieht dies durch den Schacht *e*, der, da er stets unter den Wasserspiegel reicht, kein Gas aus der Glocke entweichen und keine Luft in sie eintreten lässt.

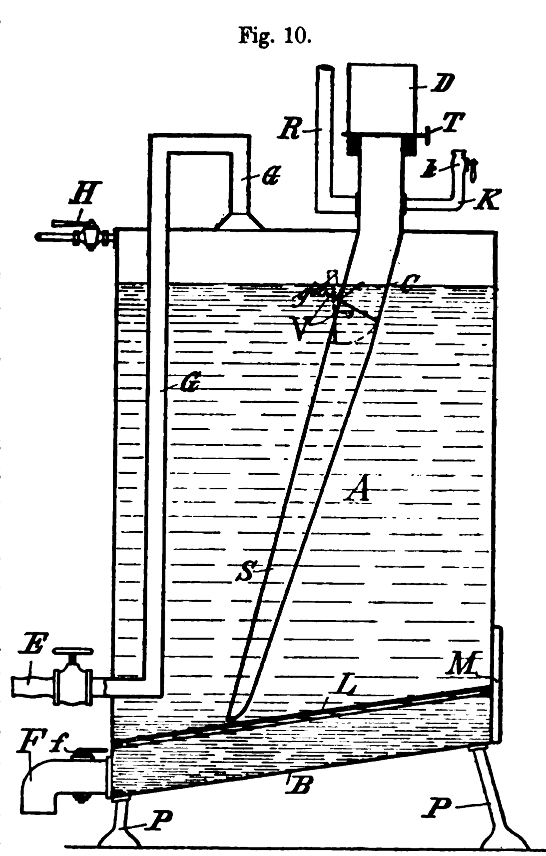
Fig. 9.



Acetylenentwickler. Nach N. Caro (D. R. P. Nr. 106 245) ist der Entwickler *A* (Fig. 10) mit geneigtem Boden *B* zum bequemen Hinausbefördern des Kalkschlammes auf Füssen *P* aufgebaut. Auf der

Decke des Gefässes ist das Carbidzuführungsrohr *C* angeordnet, welches an dem unteren unter dem Wasserspiegel liegenden Theile mit einem sich nach unten erweiternden Schlitze *S* versehen ist. Auf dem Carbidzuführungsrohr sitzt der Carbidaufgabebehälter *D*, aus welchem man mittels eines Schiebers *T* das Carbid in den Entwickler fallen lassen kann; *R* ist ein Luftrohr. Das mit dem Hahn *k* versehene Rohr *K* dient zum Einfüllen des Wassers. In dem Rohre *C* ist eine bei *c* drehbare Klappe *V* angebracht, welche mit einem Gegengewicht *g* versehen ist. Die Klappe *V* bewegt sich in einem Schlitze *s* des auf der vorderen Seite flachen Rohres *C*. *G* ist ein auf dem Deckel angeordnetes Gasableitungsrohr, welches zweifach gebogen und durch den Entwickler hindurchgeführt ist, um gleichzeitig zur Kühlung des Gases zu dienen.

Fig. 10.



E ist ein Stutzen zum Aufstülpen eines Gummischlauches oder dergl. behufs Ableitung des Gases zur Verbrauchsstelle. *H* ist ein Hahn zum Entweichenlassen der Luft beim Füllen des Apparates. Das durch das Rohr *C* zugeführte Carbid fällt auf einen schrägen Siebboden *L*, durch welchen der Schlamm hindurchfällt, so dass er mittels des Hahnes *f* des Auslassrohres *F* abgelassen werden kann. *M* ist ein Mannloch zum Reinigen des Apparates. Durch diese Anordnung des Schlitzes *s* und der Klappe *V* soll verhindert werden, dass das sich in dem Carbidrohr entwickelnde Gas nach dem Behälter *D* gelangt; vielmehr soll es aus dem Rohre nach dem Entwickelungsraume *A* übertreten. Das Wasser kann durch *k* ein- und durch *F* ausfliessen, wobei der Zufluss nur während der Carbidaufgabe unterbrochen zu werden braucht.

Acetylenentwickler mit wagrecht im Kreise angeordneten Carbidbehältern von N. Caro (D. R. P. Nr. 115637) ist dadurch gekennzeichnet, dass diese von einer durch Flüssigkeitsverschluss abgedichteten Haube überdeckt sind, die beim Drehen vermöge eines Mitnehmers die Carbidkästen nach einander zur Entleerung über die Einwurfsöffnung des Entwicklers führt.

Die mechanisch angetriebene Fördervorrichtung für das Carbid von P. Dreske (D. R. P. Nr. 109676) wird durch die Gassammlerglocke beeinflusst.

Kettenantrieb für die Carbideinwurfvorrichtung an Acetylenentwicklern. Nach Goliasch & Cp. (D. R. P. Nr. 109833) läuft um die Auslösungswellen der Bodenklappen mehrerer Entwickler und über ein von der Glocke bethätigtes Sternrad eine Stiftenkette, durch deren Bewegung die einzelnen Carbidbehälter nach einander geöffnet werden.

Acetylenentwickler mit Carbideinlassventil und hebbarem Carbidbehälter. Nach K. Wolters (D. R. P. Nr. 106075) ist das die Mündung des Carbidvorrathsbehälters verschliessende Ventil mit der Gasglocke fest verbunden, während der Carbidbehälter bewegbar ist. Dadurch wird erreicht, dass die nach dem Abschlusse der Carbidaustrittsöffnung sich entwickelnden Gase die Glocke mit dem Behälter in die Höhe heben können, so dass das Entstehen eines Ueberdruckes ausgeschlossen ist. Ferner kann man den Vorrathsbehälter, wenn der Druck im Entwickler gering ist, durch Hinunterdrücken bis auf das Ventil verschliessen und ihn, ohne dass Gas durch ihn hindurch ausströmt, während des Betriebes mit Carbid nachfüllen.

Acetylenentwickler mit Carbidzuführung. Nach Karl Demuth (D. R. P. Nr. 109040) ist eine auf einer liegenden Achse drehbare Carbidtrommel durch ein Gewicht einseitig belastet. Die Regelung ihrer Bewegung erfolgt mittels zweier in Schlitze der Trommel eindringender Stifte, welche an einem gebogenen, zweiarmigen Hebel sitzen. Eine an der Sammlerglocke befestigte Rolle gleitet bei den Bewegungen der Glocke an dem Rücken des Hebels entlang und verschiebt dabei die Sperrstifte. Sobald diese die Trommel freigeben, stösst die Deckelnase einer Trommelzelle an einen Anschlag an, wodurch die getroffene Zelle ihren Inhalt an das Entwickelungswasser abgibt.

Acetylenentwickler mit Carbidzuführung. Nach Schneider-Dörffel (D. R. P. Nr. 109856) schliesst sich an die Mündung des Carbidvorrathsbehälters seitlich eine Kapselwalze an, deren Abtheilungen sich aus dem Behälter füllen. Die Entleerungsöffnung dieses Behälters setzt sich in einen gelenkigen Lappen fort, dessen unterer Theil, indem er sich an die Walze anlehnt, das Carbid am Herausfallen hindert. Am Gasbehälter sitzende Stangen drehen die Walze und drücken gleichzeitig den Lappen nieder, so dass die ihm benachbarte Abtheilung entleert wird.

Auslösevorrichtung für den Antrieb des Carbidvertheilers eines Acetylenentwicklers. Nach A. Rouma (D. R. P. Nr. 109 195) wird eine auf stehender Achse drehbare Carbidtrommel durch ein um sie geschlungenes Seil, welches in ein Gewicht endigt, zur Drehung veranlasst. Die Auslösung der Sperrung der Trommel geschieht durch zwei Stifte, welche auf einer von seiten der Sammlerglocke bethätigten Scheibe angebracht sind. Der eine derselben nimmt beim Steigen der Glocke einen Hammer mit, während der andere beim Sinken der Glocke den Hammer anstösst, so dass er gegen einen die Sperrung auslösenden Hebel anschlägt. Die Sperrklinke der Trommel bethätigt noch einen Sicherungshebel, der das Sperrrad der Trommel am Weiterdrehen hindert, sobald die Sperrklinke das Sperrrad verlässt.

Acetylenentwickler mit Regelung der Carbidzuführung. Nach H. Frye (D. R. P. Nr. 110 932) schliesst sich an die Mündung des Carbidvorrathsbehälters ein Rohr an, welches durch ein mit dem Carbidventil fest verbundenes Ventil verschliessbar ist. Beide Ventile werden von einer an der Decke der Gasglocke befestigten gelenkigen Stange bethätigt. Ein Anschlag an dem Rohre drückt diese Stange zur Seite, wenn die Ventile eine Zeit lang geöffnet sind. Diese werden dann durch ein Gegengewicht geschlossen.

Carbidbeschickungsvorrichtung in Form eines aufrecht stehenden Schiebers mit schrägen Wänden. Nach G. Thuilliers und A. Aubry (D. R. P. Nr. 109 832) besteht der Carbidvorrathsbehälter aus zwei lothrecht stehenden vollen Wandungen, die durch schräg liegende gleichgerichtete Querwände mit einander verbunden sind. Dieser Rahmen ist in einer aufrecht stehenden Säule verschiebbar angeordnet und ruht auf zwei Nasen auf, die, von der Glocke bethätigt, den Vorrathsbehälter zum Sinken bringen. Dabei entleert je ein Carbidfach seinen Inhalt in den an es anschliessenden Einfüllschacht.

Acetylenentwickler. Nach O. Grenier (D. R. P. Nr. 113 732) ist der Carbidvertheiler nicht in der Glocke, sondern daneben angeordnet. Die Regelung der Carbidzuführung erfolgt auch hier durch die Glocke. Der Carbidbehälter ist auf diese Weise den Wasserdämpfen weniger ausgesetzt, der Apparat ist leichter zugänglich und die Beschickungsvorrichtung kann nach Belieben in Gang gesetzt werden.

Carbidbeschickungsvorrichtung in Form einer Ringscheibe mit auswechselbaren Carbidbehältern. Nach A. Javal (D. R. P. Nr. 109 673) ist um den Wasserbehälter des Gassammlers eine Ringscheibe angeordnet; durch deren Oeffnungen hindurch sind die aus umgekehrten Bechern bestehenden Carbidbehälter eingesetzt. Ihr Klappboden ist mittels einer Klinke verschliessbar. Wird die Scheibe gedreht, so stösst ein Becher nach dem andern an einen Anschlag an und schüttet seinen Inhalt in das Entwicklerwasser.

Acetylenentwickler mit mehreren durch ein von der Sammlerglocke geregeltes Schaltwerk nach einander einschaltbaren Carbidbehäl-

tern. Nach O. Payan (D. R. P. Nr. 109428) ist unter der Mündung des Carbideinfüllschachtes eine wagrechte Platte derart angeordnet, dass sie bei der durch das Schaltwerk der Glocke eingeleiteten Entleerung eines Carbidbehälters zur Seite gedreht wird, während der anderen Zeit dagegen die Schachtmündung abschliesst.

Einführen von Calciumcarbid in Acetylenentwickler. Nach Fournier & Cp. (D. R. P. Nr. 114251) sind die Carbidbehälter *d* (Fig. 11 u. 12) über dem Einfülltrichter *c* des Gasentwicklers *b* reihenweise angeordnet und nach unten durch die Klappböden *e* verschlossen, indem letztere mittels vorgesehener Nasen *f* auf Ansätzen oder Vorsprüngen *k k*[1] der Stangen *l l*[1] aufliegen. Diese Stangen lagern in Aussparungen des Entwicklers und können in begrenzter Weise verschoben werden. Bei Verschiebung der Stangen gleiten die Nasen der Böden von den Vorsprüngen der Stangen ab, die Böden klappen nach unten und der Inhalt der Carbidbehälter entleert sich in den Entwickler. Durch die verschiedene Grösse der Stangenvorsprünge wird erreicht, dass die Böden der Reihe nach zum Aufklappen kommen. An der Gassammelglocke *a*, am besten von einem Führungsrollenträger abgezweigt, ist eine Stange *m* vorgesehen, die ein schräges Stück *n* trägt. Dieses stösst gegen die Schiebestange *l*, die eine Rolle *o* besitzt, und verschiebt diese. Die Verschiebung hat zur Folge, dass die erste der mit Carbid gefüllten Büchsen sich ihres Inhaltes entleert; die Gassammelglocke steigt. Bei erneutem Fallen stösst das Stück *n* aufs Neue an die Schiebestange und die zweite Büchse entleert sich u. s. f. Zwecks Füllung der Büchsen sind die Böden in die Höhe zu heben und die Stangen in ihre Erstlage zu ziehen. An Stelle der Druckbewegung durch das schräge

Fig. 11.

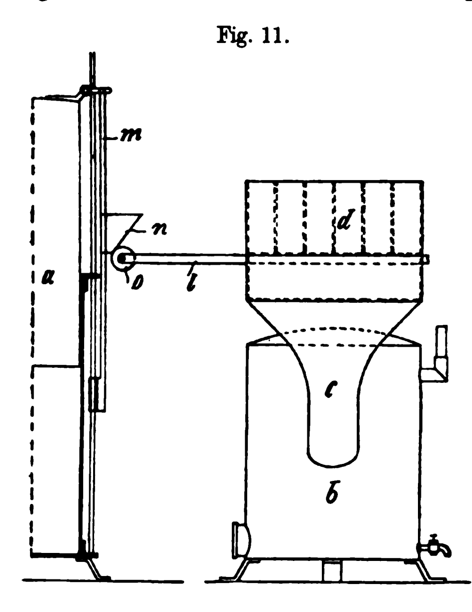
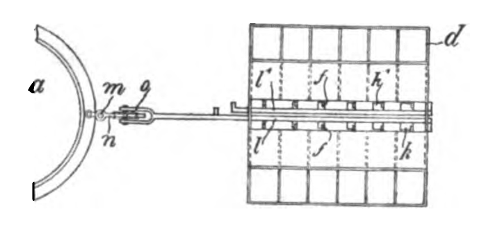


Fig. 12.



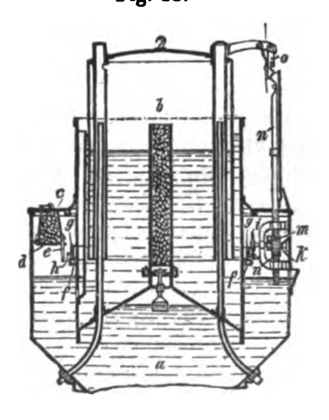
Stück *n* kann zur Verschiebung der Stange *l* bez. l^1 auch ein Hebelwerk Anwendung finden.

Acetylenentwickler mit Carbidzuführung. Nach B. von Scheidt (D. R. P. Nr. 110 647) trägt die Gasglocke eine wagrecht fest anliegende Stange, die in eine bewegliche Nase endigt. Mit dieser Nase drückt die Glocke bei ihrem Sinken die Speichen eines Speichenkreuzes nieder, welches eine stehende Carbidtrommel in Bewegung setzt. Damit das Gewicht der noch nicht entleerten Kammern den Betrieb nicht störe, trägt eine der Speichen eine Schnur mit ebenso vielen Gewichten, wie Carbidkammern vorhanden sind. Die einzelnen Gewichte erheben sich nach einander vom Boden, da die Schnur sich beim Betriebe um die Trommel wickelt. Dadurch wird dem Drehungsbestreben der ungleich belasteten Trommel stets die Wage gehalten.

Acetylenentwickler. Nach G. Trouvé (D. R. P. Nr. 106 073) ist in die von dem Gaserzeuger nach dem Gasometer führende Leitung ein Hahn eingeschaltet, der durch einen Hebel und eine ausziehbare Stange bethätigt wird, deren eines Ende mit der Gasometerglocke und deren anderes, mit einer Schleife versehenes Ende mit dem Steuerungshebel des Hahnes verbunden ist. Das durch eine nach Abschluss des Hauptauslasshahnes freigegebene Nebenleitung in die Sammelglocke einströmende nachentwickelte Gas kann diese unter Ausziehen der Stange weiter heben.

Acetylenentwickler mit von der Sammelglocke geregelter Carbidzufuhr. Nach L. de Montais (D. R. P. Nr. 106 076 und 110 622) hängen um den Gassammler herum die einzelnen Carbidladungen in kippbaren Schalen oder in Kapseln. Eine an der Sammlerglocke befestigte bewegliche Klinke löst beim Sinken der Glocke die Carbidladungen der Reihe nach aus. Dabei dreht sich die Glocke in der der Richtung des Stosses entgegengesetzten Richtung. Zur Begrenzung dieser Drehung dienen am Wasserbehälter des Sammlers angeordnete Anschläge, zwischen die sich eine an der Glocke angelenkte gekröpfte Stange einlegt. Die über die Anschläge hinübergleitende Kröpfung gestattet die Weiterdrehung der Glocke, wenn diese ihren tiefsten Stand erreicht hat.

Fig. 13.



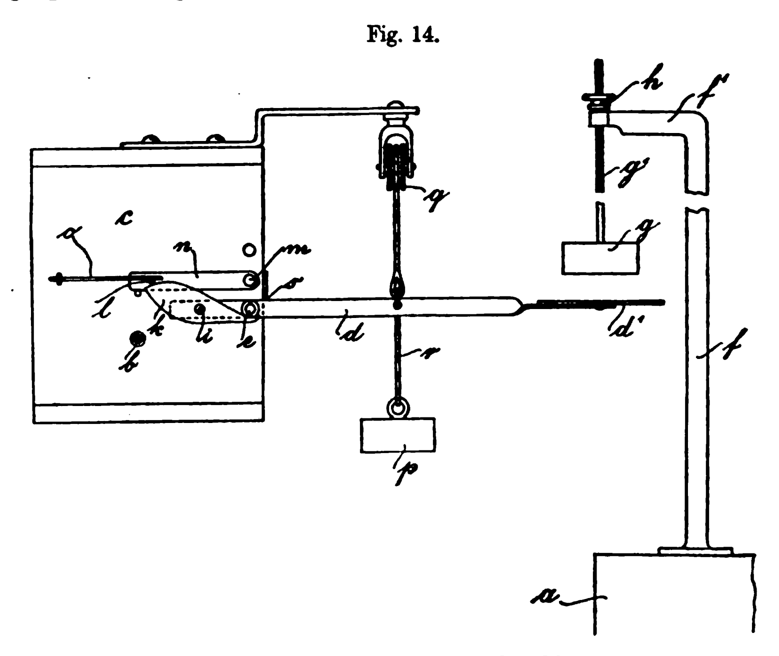
Acetylenentwickler. Nach L. A. Thranitz (D. R. P. Nr. 113 937) löst die Glocke *b* (Fig. 13) mittels eines Stiftes die einzelnen um den Gasbehälter bez. den Entwickler *a* im Kreise angeordneten Carbidbehälter *c* aus. Beim Sinken der Glocke *b* greift nämlich der Arm *o* in die Zahnstange *n* ein, senkt diese und dreht dabei das Zahnrad *m* sowie das mit ihm auf derselben Achse *k* sitzende Zahn-

rad *i*. Dieses greift in die Zähne *h* eines auf den Rollen *f* drehbaren Zahnkranzes *g* ein. Ein an dem Kranze sitzender Stift stösst nun an den Hebel *e* der Carbidbehälter *c* an, wodurch der Boden *d* aufklappt und die Carbidladung freigibt.

Carbidzuführung mittels Gasglocke nach J. H. Ross (D. R. P. Nr. 108 635).

Beschickung von Acetylenerzeugern. Nach Kamieth, G. Bluhme und C. Schröder (D. R. P. Nr. 114 863) wird die Welle *b* (Fig. 14) durch ein in dem Gehäuse *c* angeordnetes Uhrwerk in Drehung versetzt. Die Auslösung des Uhrwerks erfolgt beim jedesmaligen Niedergange der Gasglocke *a* durch den Hebel *d*, welcher mittels Zapfen *e*

Fig. 14.



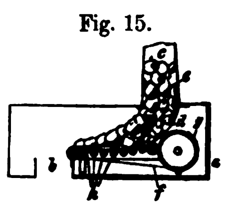
drehbar an dem Gehäuse *c* befestigt ist. An der Glocke *a* ist eine Stange *f* befestigt, an deren oberem umgebogenen Ende f^1 ein Gewicht *g* mittels der Stange g^1 angehängt ist. Die Stange g^1 ist zweckmässig mit Gewinde versehen, derart, dass durch eine Stellschraube *h* das Gewicht *g* in seiner Ruhelage beliebig eingestellt werden kann. Wenn die Gasglocke fast entleert ist und sich ihrer tiefsten Stellung nähert, stösst das Gewicht *g* auf eine Platte d^1, welche an dem längeren Ende des Hebels *d* angebracht ist. An dem anderen Ende des Hebels *d* ist um Zapfen *i* drehbar eine Klinke *k* befestigt, welche sich mit dem schmalen Ende gegen den Zapfen *e* des Hebels *d*, mit dem anderen Ende in der Ruhelage gegen einen Stift *l* legt, welcher sich an einem um Welle *m* drehbaren Hebel *n* befindet. Eine Feder *o*, welche sich von der anderen

Seite gegen den Stift *l* legt, ist bestrebt, den Hebel *n* in der auf der Zeichnung dargestellten Ruhelage zu erhalten. Ein Gewicht *p*, welches an einer über eine Rolle *q* laufenden Schnur *r*, deren anderes Ende an dem Hebel *d* befestigt ist, hängt, ist bestrebt, den längeren Hebelarm, an welchem die Scheibe d^1 sitzt, in die Höhe zu ziehen. Ein an dem Gehäuse des Uhrwerkes angebrachter Anschlag *s* setzt diesem Bestreben eine Grenze, und es verbleibt daher der Hebelarm in der auf der Zeichnung dargestellten Ruhelage, gestützt gegen den Anschlag *s*. Beim Niedergange der Gasglocke legt sich das an der Glocke angebrachte Gewicht *g* auf die an dem Hebel *d* angebrachte Platte d^1, drückt diese nieder und dreht den Hebel. Das andere Ende, an welchem die Klinke *k* sitzt, wird dabei angehoben, und diese letztere, welche mit dem äusseren Ende gegen den Stift *l* drückt, hebt den Hebel *n* an und schnappt schliesslich mit der Spitze an dem Stift *l* vorbei. Durch das Anheben des Hebels *n* wird die Welle *m* um einen gewissen Winkel gedreht und dabei das Uhrwerk in Thätigkeit gesetzt. Die Bethätigung ist dabei der Art, dass die Welle *b* eine gewisse Drehung vollführt, welche ausreicht, eine Zelle des Beschickungsapparates zu entleeren. Durch das Einbringen des Carbides wird von Neuem Acetylen entwickelt, die Gasglocke geht wieder in die Höhe, und das Gewicht *p* bringt den Hebel *d* in seine Ruhelage zurück. Beim Niedergange des Hebels schleift das äussere Ende der Klinke *k* einfach an dem Stifte *l* vorbei.

Liegende Carbidzuführungstrommel von Quatannens-Moens (D. R. P. Nr. 109 331).

Carbidzuführung mittels endlosen Bandes. Nach J. Reibel (D. R. P. Nr. 113 609) befindet sich die Carbidfördervorrichtung in dem Gehäuse *a* (Fig. 15), das durch die Oeffnung *b* mit dem Wasserbehälter in Verbindung steht. Oberhalb der Kammer *a* ist der Carbidbehälter *c* angeordnet. Die Carbidstücke legen sich auf die Wand *d*, die eine Fortsetzung der Wand *e* des Behälters *c* bildet. Von da gelangen sie auf das endlose Band *f*, das auf drehbaren, von der Walze *g* bewegten Rollen *h* liegt.

Fig. 15.

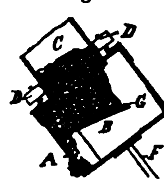


Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler. Nach H. Berger (D. R. P. Nr. 107 047) sind die Carbidbehälter an der einen seitlichen Oberkante drehbar aufgehängt. Die Ansätze ihrer Bodenklappen ruhen auf einer mit einem Ausschnitte versehenen wagrechten Scheibe auf. Da die Behälter auf ihrer Unterlage etwas angehoben liegen, schlägt der Behälter, sobald er seine Unterstützung verliert, an die Wand des Entwicklers an. Dadurch wird eine der Entleerung des Behälters förderliche Erschütterung erzielt.

Carbidzuführungsvorrichtung. Nach H. Schmalhausen (D. R. P. Nr. 106 077) hat ein umfangreicher Carbidvorraths-

behälter an seinem unteren Ende ein schräges Rohr *C* (Fig. 16). Dieses mündet in eine mit einer verkürzten Querwand *B* und einem Schlitze *A* versehene Trommel, welche mittels Rollen *D* auf dem Umfange des Rohres *C* drehbar ist. Wird die Trommel mit Hilfe einer an der Achse *F* angreifenden Antriebsvorrichtung gedreht, so rollt das Carbid durch die von der Wand *B* freigelassene Oeffnung *G* in den unteren Theil der Trommel und bei deren Weiterdrehung schliesslich durch den Schlitz *A* hindurch ins Entwickelungswasser hinab.

Fig. 16.



A c e t y l e n e n t w i c k l e r mit von aussen nachfüllbaren Carbidbehältern. Nach F. J. Bergmann (D. R. P. Nr. 105920) durchdringen den Deckel des Entwicklers mehrere Carbidbehälter, welche oben mittels eines Schraubenverschlusses gasdicht verschliessbar sind. An ihrem unteren Ende besitzen sie mit einer Gummidichtung ausgerüstete Klappen, die an einer durch die Wandung des Entwicklers hindurchtretenden Welle befestigt sind. Oeffnet man durch Bethätigung dieser Welle eine der Bodenklappen, so fällt der Inhalt des betreffenden Behälters in das Entwicklungswasser hinab. Nach Schliessung der Klappe und Lösung des oberen Verschlusses kann man den Behälter von Neuem beschicken, ohne dass der Entwickler mit der äusseren Luft in Verbindung tritt.

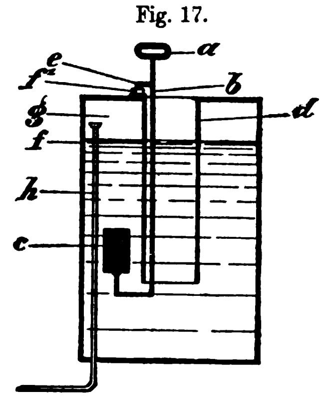
Carbideinführungszange für Acetylenentwickler. Nach Hanseatische Acetylen-Gas-Industrie-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 113 866) ist die Zange für solche Entwickler bestimmt, bei welchen Carbid durch einen Schacht hindurch unter eine feststehende Glocke geleitet wird. Sie besteht in der Hauptsache aus zwei scheerenartig miteinander verbundenen Löffeln, deren Hohlräume wasserdicht aufeinander passen. Die gefüllte Löffelzange, die durch eine Feder geschlossen gehalten wird, wird unter Wasser geführt und dort geöffnet, wobei sie ihren Carbidinhalt freigibt.

Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler der Compagnie continentale d'incandescence et de chauffage (système Franck et Poitrimol) (D. R. P. Nr. 109 966) besteht aus einer auf einer lothrechten Achse sitzenden Platte, welche excentrisch angebrachte Carbidbecher trägt. Bei der Drehung der Platte gleiten die Haltehaken der Becher unter einen gebogenen Anschlag, der den Haken hebt, wodurch der getroffene Becher umkippt und seinen Inhalt in den Einfüllschacht entleert.

Der Acetylenerzeuger der Gesellschaft für Heiz- und Beleuchtungswesen (D. R. P. Nr. 116 220) besteht aus einem mit Wasser zu füllenden Gefässe *f* (Fig. 17), welches mit einem oben und unten offenen mittleren Mantel *d* versehen ist, der den Raum *g* von der Aussenluft abschliesst und somit eine Art Scheidewand bildet. In den Raum *g* wird nun der Carbidbehälter *c* eingehängt, der zu diesem Zwecke eine mit Handgriff *a* versehene Stange *b* besitzt. Oben trägt die Stange

b einen Haken *e*, der beim Einhängen auf der Rast f^1 aufsitzt. Der Carbidbehälter wird in das Gefäss *g* hineingehängt und so weit gehoben, bis der Haken *e* in der Rast f^1 hängt. Durch das Rohr *h* wird das sich entwickelnde Acetylen nach der Verbrauchsleitung abgeführt.

Fig. 17.



Carbidzuführung. Nach O. Falbe und Borchardt (D. R. P. Nr. 105 874) wird das Carbid in einen mittels Gestänges steuerbaren Lenkeimer eingeschlossen, eingeführt. Der lösbar befestigte Deckel des Carbideimers ist mit regelbaren Durchbrechungen versehen. Dadurch kann der Zutritt des Wassers und somit auch die Gasentwickelung dem Bedarfe angepasst werden. Der Kalkrückstand bleibt im Eimer beisammen, er kann also bequem und mit einem Male entfernt werden.

Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler von H. von Krohn (D. R. P. Nr. 108 454) unterscheidet sich dadurch von den bekannten, dass der Zwischenbehälter, in welchem das Carbid abgemessen wird, ehe es in den Entwickler fällt, nachgiebige Wände hat, die mittels vom Entwickler bethätigter Klemmen zusammengedrückt und wieder freigegeben werden. Durch diese Bewegungen wird das Carbid aufgelockert, so dass Verstopfungen im Zwischenbehälter, als welcher hier ein Gummischlauch dient, nicht eintreten können.

Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler. Nach W. Sassmann (D. R. P. Nr. 108 378) trägt der in das Entwickelungswasser hineinzutauchende Carbidvorrathsbehälter in seinem Inneren mehrere über einander angeordnete das Carbid tragende Klappen, deren Nasen auf einem Carbidstück aufliegen, dem eine Halteleiste als Stütze dient. Beim Eintauchen des Carbidbehälters wird dieses Carbidstück zersetzt, die Klappe verlässt ihre Leiste und überliefert ihre Carbidladung dem Wasser.

Carbidzuführung von H. Berger (D. R. P. Nr. 110 506), — J. Leede (D. R. P. Nr. 112 125), — Ch. Saule (D. R. P. Nr. 112 228), — O. Scharlach (D. R. P. Nr. 105 077), — P. Ackermann (D. R. P. Nr. 108 031), — Morton-Brown (D. R. P. Nr. 110 014), — Ph. Schreck (D. R. P. Nr. 110 139), — W. Widmann (D. R. P. Nr. 111 594), — P. Schreiber (D. R. P. Nr. 111 955).

Zur Herstellung von Calciumcarbidpatronen werden nach E. Yvonneau (D. R. P. Nr. 107 574) 16 Th. Glukose und 4 Th. fettes Oel in einem mit Rührwerk ausgerüsteten Gefässe auf etwa 100°, 80 Th. zerkleinertes Carbid in einem anderen Gefässe auf etwa 300° erhitzt. Das heisse Carbid wird dann in das Zucker-Fettgemisch in kleinen Mengen eingetragen und das Ganze auf einer Temperatur von 180° ge-

halten. Ist die Mischung gleichartig geworden, so wird sie, noch heiss, zu Stangen geformt, die zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einem Firnissüberzug versehen werden. Will man diese Carbidstangen zur Acetylenerzeugung benutzen, so wird ein Theil der Schutzschicht abgekratzt. Der Einwirkung des Wassers ausgesetzt, liefern sie eine regelmässige, von Nachentwickelungen freie Gasentwickelung.

Zum Imprägniren von Calciumcarbid wird nach (D. R. P. Nr. 107 048) das Carbid unmittelbar aus dem Ofen heraus in einen vollwandigen, oben durch einen Deckel, unten durch einen Schieber verschliessbaren Behälter hineingeschüttet. Nach Schliessung des Deckels zieht man den Schieber zurück, wodurch das heisse Carbid in einen an dem vollwandigen Behälter befestigten gelochtwandigen Behälter, der in einem grösseren mit dem Tränkungsmittel gefüllten Behälter steht, hinabfällt. Dann schiebt man den Schieber sogleich wieder in die Schlusslage zurück. Nachdem der Carbidbehälter 2 oder 3 Stunden in der Flüssigkeit gestanden hat, hebt man ihn heraus und öffnet seinen Boden, wobei er seinen Inhalt an einen Sammelbehälter abgibt. Der heb- und senkbare zweitheilige Carbidbehälter und der feststehende Flüssigkeitsbehälter bilden in ihrer Vereinigung die Vorrichtung zum Tränken des Carbides.

Zur Herstellung von Calciumcarbidpaste wird nach C. Mengelberg (D. R. P. Nr. 109 418) dem Carbid während seiner Zerkleinerung ein indifferenter breiiger oder flüssiger Stoff zugesetzt, so dass daraus eine Paste entsteht. Diese Carbidpaste kann mittels mechanischer Vorrichtungen oder durch Wasserdruck in den Acetylenentwickler hineingepresst werden. — Strakosch (D. R. P. Nr. 104 790).

Zur Darstellung von in Formen gepresstem Calciumcarbid wird nach Cl. Wehner in Leipzig und M. Kandler (D. R. P. Nr. 108 325) dem aus einer mässig erhitzten Trommel während deren Drehung herausfallenden zerkleinerten Carbide gemahlener Zucker beigemischt. Die gründlich mit geschmolzenem Zucker bedeckte heisse Carbidmasse wird in mit Paraffin ausgestrichene erwärmte Formen eingepresst. Die fertigen Stücke können noch paraffinirt werden.

Behandlung von Calciumcarbid. Nach J. Bilbie und H. Drivet (D. R. P. Nr. 113 815) wird das Carbid zuerst mit einem riechenden Oel, wie Citronella- oder Eucalyptusöl, dann mit Petroleum und zuletzt wieder mit jenem Oel besprengt. Durch diese Behandlung wird das Carbid gegen die Luftfeuchtigkeit widerstandsfähig, zugleich ist sein unangenehmer Geruch vermindert.

Zur Herstellung von Calciumcarbid-Patronen wird nach W. J. H. Lazarus (D. R. P. Nr. 110 662) Carbid mit Paraffin getränkt, das Ganze fein zermahlen und in mit Böden versehene Blechhülsen hineingepresst. Die offene Seite wird mit Paraffin, Wachs oder unlöslich gemachtem Leim übergossen. — Carbidpatrone von A. Bowett (D. R. P. Nr. 115 225).

Das Verfahren zur Herstellung von Presslingen oder Würfeln aus Carbid der Elektricitäts-Actien-Gesellschaft vormals Schuckert & Cp. (D. R. P. Nr. 113 865) bezweckt, den bei der Carbidzerkleinerung abfallenden Grus in regelmässige Stücke zu formen. Dies wird dadurch erreicht, dass man den Grus mit Kohlenstaub oder Kieselguhr und mit Theer, Fett, Harz oder Asphalt zusammenmischt und die daraus geformten Presslinge im Muffelofen erhitzt. Diese Carbidstangen zersetzen sich mit Wasser gut und ohne Blasen- oder Schaumbildung.

Calciumcarbidpatrone von Buffington (D. R. P. Nr. 105 864) besteht aus zwei Theilen, die sich teleskopartig ineinander verschieben können, so dass der Rauminhalt der Patrone bei der Gasentwickelung sich entsprechend der hiermit verbundenen Ausdehnung der Füllung selbstthätig ändert. Beim Transport werden die teleskopartigen Theile durch einen Deckel luft- und wasserdicht verschlossen. Man erreicht hierbei ein bequemes Transportiren des Carbids und ein rasches und sauberes Entleeren der Gasentwickler, in denen sich kein Kalkschlamm absetzen kann.

Calciumcarbidpatronen werden nach Buffington (D. R. P. Nr. 107 936 u. 111 711) mit Löchern versehen.

Carbidpatrone. Nach B. H. Wallin und de Wendel (D. R. P. Nr. 110 715) ist es nicht vortheilhaft in eine Hülse aus Cartonpapier, Papiermaché o. dgl. das Carbid einzufüllen, weil dann die Gasentwickelung etwa erst nach 3 Minuten beendet ist. Ausserdem behindert die am Patronenende sich bildende Kalkschicht den ferneren Zutritt des Wassers. Daher sind hier Hülsen aus Filtrirpapier gewählt, die mit Carbid bestimmter Korngrösse angefüllt werden. Bringt man diese Patronen ins Wasser, so sprengt das entwickelte Acetylen die Hülse, und das Wasser kann nun die ganze Carbidmasse angreifen. Die Gasentwickelung ist dabei in 20 bis 30 Secunden beendet.

Acetylenentwickler mit Lochungsvorrichtung der Carbidpatronen von M. Strakosch (D. R. P. Nr. 106 555) und E. Hilberg (D. R. P. Nr. 109 289), — Patronenträger für Acetylenentwickler nach Sörensen (D. R. P. Nr. 113 682).

Die Vorrichtung zum Beschicken von Acetylenentwicklern mit nach dem Einführen in das Wasser sich öffnenden Patronen von Hervieu & Cp. (D. R. P. Nr. 116 132) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Patrone aus einer durch einen Scharnierdeckel verschlossenen Büchse besteht, deren Deckel beim Herabgleiten der Patrone in den Wasserbehälter des Entwicklers gegen einen Anschlag trifft, der die Patrone allmählich öffnet.

Carbidbehälter, dessen Durchbrechungen durch eine Schutzkappe verdeckt sind, nach L. de Montais (D. R. P. Nr. 109 644).

Acetylenentwickler, bei welchem das Carbid in gelochten, den Schlamm zurückhaltenden Büchsen zur Verwendung kommt, von G. Arnold und C. Schäffer (D. R. P. Nr. 115 122), ist dadurch

gekennzeichnet, dass die Büchsen mittels einer durch die Bewegungen des Gassammlers bethätigten haspelartigen Vorrichtung unter Wasser geführt und nach Erschöpfung ausgeworfen werden.

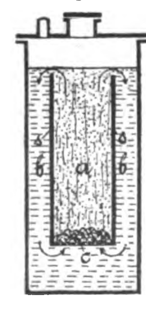
Acetylenerzeuger mit gegen das Eindringen von Feuchtigkeit gesicherten Carbidbehältern. Nach F. Barruschky (D. R. P. Nr. 111 512) sind die seitlichen Löcher der über einander angeordneten Carbidbüchsen mit einer sich nach innen öffnenden Klappe aus biegsamem Stoffe verdeckt. Auf diese Weise wird die Berührung des aus den unteren Büchsen austretenden Gases mit dem Carbide der oberen Büchsen verhindert und somit dessen vorzeitige Zersetzung verhütet, während die Klappen den Eintritt des Wassers in die Carbidbüchsen gestatten. Dieses überschwemmt die Büchsen von unten nach oben.

Acetylenerzeuger mit seitlich eintretendem, schräg verlaufendem Kanale für die Einführung des Carbides von L. de Montais (D. R. P. Nr. 116 253) ist dadurch gekennzeichnet, dass dieser Kanal als ein um eine wagrechte Achse drehbarer, länglicher Kasten ausgebildet ist, um das Entleeren und Reinigen des Entwicklers durch einfaches Umkippen zu ermöglichen.

Acetylenentwickler mit Regelung der Carbidzufuhr durch einen Schwimmer von C. Brenner-Senn (D. R. P. Nr. 116 230) ist dadurch gekennzeichnet, dass der in einer lothrechten Nuth eines Einbaues geführte Schwimmer frei beweglich auf einem leicht drehbaren, mit starker Steigung spiralförmig gewundenen Stab sitzt, durch welchen er bei seinem Steigen unter Vermittelung einer auf diesem Stab fest angebrachten Daumenscheibe die Sperrklingen für die kippbar im Kreise herum angeordneten Carbidbehälter nach Maassgabe des Gasverbrauches nacheinander auslöst.

Acetylenentwickler. Nach A. Wegmann-Hauser (D. R. P. Nr. 114 223) wird der Entwickler durch eine Scheidewand *s* (Fig. 18) in Abtheilungen zerlegt, welche ober- und unterhalb der Scheidewand mit einander in Verbindung stehen, so dass die eine Abtheilung *a* dazu dient, das Carbid über einem Roste *c* aufzunehmen und zur Vergasung zu bringen. In ihr strömt das Wasser mit dem Gase nach oben, gibt an der Oberfläche das Gas frei und fliesst dann über die Scheidewand hinweg in die andere Abtheilung *b*. In dieser sinkt es nach unten, tritt unter den Rost und wird dann von dem durch das Emporsteigen des Acetylens über den Rost bewirkten Auftriebe durch den Rost und das darauf befindliche Carbid hindurch wieder in die erstere Abtheilung gesogen u. s. f.

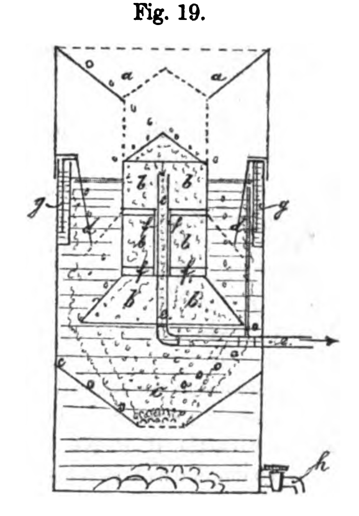
Fig. 18.



Acetylenentwickler. Nach C. Meissner (D. R. P. Nr. 115 971) wird in den trichterförmigen Behälter *a* (Fig. 19) selbstthätig oder mit der Hand Carbid geworfen; dieses fällt frei an der tiefstehenden Haube *b*

vorbei und auf den Rost *c*. Die sich entwickelnden Gase treten nun in die Haube und treiben sie bis an den Verschluss *d*. Die Haube bildet nun einen sicheren Abschluss nach oben hin. Gleichzeitig wird die Haube mit ihrem oberen Theile in die Oeffnung des Behälters *a* hineingeschoben und veranlasst, dass eine weitere Carbidbeschickung bis zum Sinken der Haube und Freiwerden der unteren Behälteröffnung nicht möglich ist. Nach Aufhören eines genau zu bestimmenden Druckes im Entwicklergefässe sinkt die Glocke (Haube) wieder in ihre tiefste Stellung, und eine weitere Carbidbeschickung kann erfolgen. Das erzeugte Gas wird durch das Rohr *e* fortgeleitet. Dieses Rohr dient gleichzeitig als Führung der Haube *b*. Diese Führung *f* ist leicht auf dem Rohre beweglich. *g* ist ein mit Glycerin gefüllter Verschluss, welcher, wenn abgehoben, eine vollständige Uebersicht des Entwicklergefässes zulässt. *h* ist ein Kalkschlammhahn.

Fig. 19.



Acetylenentwickler mit das Entwickelungswasser bedeckender Oelschicht, bei welchem nach K. G. Gustafsson (D. R. P. Nr. 114 250) die Bildung einer Oelemulsion durch einen in der Entwickelungskammer angebrachten, aus zwei beiderseits offenen Rohren bestehenden Ueberlauf vermieden wird.

Carbidzuführungsvorrichtung an Acetylenerzeugern von R. de Wendel (D. R. P. Nr. 114 222) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Entwickler mit einem Schacht versehen ist, in welchem die Carbidpatronen über einander gelagert sind, von wo sie durch eingreifende Zahnräder, die mittels eines von der Gassammelglocke bethätigten Sperrhebels eine Theildrehung erhalten, einzeln in den Entwickler befördert werden.

Acetylenentwickler mit durch einen Schwimmer geregelter Carbidzufuhr nach J. Knappich (D. R. P. Nr. 112 436). — Acetylenentwickler mit Bethätigung der Carbidzufuhr mittels Wasserzuflusses von A. Lüllemann und J. Matthew (D. R. P. Nr. 105 919).

Acetylenerzeuger. Nach A. Molet (D. R. P. Nr. 109 007) wird das Carbid durch einen verschliessbaren Einfüllschacht hindurch auf eine schräge Platte geschüttet, von der es ein elektrisch betriebener Hammer ins Wasser befördert, indem er gegen den Boden der Platte schlägt. Der Antrieb des Hammers wird durch einen Schwimmer bethätigt, welcher sich auf einer durch den Gasdruck beeinflussten Wassermenge befindet.

Acetylenentwickler. Nach F. Fikentscher (D. R. P. Nr. 107 577 u. 114 866) sind bei dem Entwickler mit einem Carbidbehälter *a* (Fig. 20) die Achse *d* des Kastendeckels *b* und die Achse *g* des Bodens *f* an den Hebeln *m* und *n* durch die Lenkstange *o* verbunden, so dass beim Oeffnen des Deckels *b* die Bodenklappe *f* geschlossen wird. Soll die Verschlussvorrichtung für Entwickler mit mehreren nach einander sich entleerenden Carbidkasten Anwendung finden, so werden die Bodenklappen der Kasten lose auf ihrer Achse angeordnet, und zu ihrer Bewegung dienen fest auf dieser Achse angebrachte Mitnehmer, so dass die zwangläufige Verbindung mit der Deckelachse die Drehung der Mitnehmer bewirkt, welche beim Oeffnen des Deckels der Kasten die Bodenklappen schliessen, aber von den geschlossenen Bodenklappen zurückgehen, wenn der Deckel der Carbidkasten geschlossen wird. — Deckelverriegelung von Brenner-Senn (D. R. P. Nr. 113 641).

Fig. 20.

Beim Acetylenentwickler der Gesellschaft für Heiz- und Beleuchtungswesen (D. R. P. Nr. 108 594) ist die Mündung des Einfüllrohres mit Kappe versehen.

Acetylenentwickler mit beweglich angeordnetem Carbidbehälterkranz. Nach Kindermann & Cp. (D. R. P. Nr. 109 320) ist der Kranz der Carbidbehälter auf einer lothrechten Achse drehbar angeordnet und wird während des Betriebes durch einen Anschlag festgehalten, indem die Auslösung der Behälterböden durch den bekannten Dreharm erfolgt.

Gemeinsamer Abschluss des Carbidbehälters und des Entwicklers von R. Kühn (D. R. P. Nr. 108 554).

Carbidzuführung durch einen Kolben nach Chemische Fabrik Falkenberg (D. R. P. Nr. 110 472).

Acetylenentwickler von F. Fikentscher (D. R. P. Nr. 109 282). Im Entwickelungsbehälter ist ein Raum abgegrenzt, welcher durch einen Dreiweghahn so mit der tiefsten Stelle dieses Behälters und andererseits mit einem Ablaufrohr in Verbindung steht, dass bei der Oeffnung der Carbideinfüllvorrichtung der Schlammraum mit dem Entwickler in Verbindung tritt, während beim Schliessen jener Vorrichtung ein Abschluss nach dem Entwickler, dagegen ein Oeffnen des Schlammraumes nach dem Ablaufrohr hin hergestellt wird.

Wiedergewinnung von Kalk und Wasser nach A. Schäfer (D. R. P. Nr. 111 388).

Acetylenentwickler mit Wasserzufluss. Nach J. W. Bailey und J. Clapham (D. R. P. Nr. 111 184) fliesst aus dem Vorrathsbehälter das Wasser in die Acetylenwäscher und von diesen in die Carbidbehälter. Die zwischen dem Hauptwasserbehälter und den

Wäschern sowie die zwischen diesen und den Carbidbehältern sitzenden Hähne werden gleichzeitig durch die sinkende Glocke geöffnet und bei deren Steigen durch Gegengewichte wieder geschlossen. Das Gas wird so stets mit unbenutztem Wasser gewaschen und dabei abgekühlt, während das gashaltige Waschwasser sammt allen von ihm aufgenommenen Verunreinigungen in die Carbidbehälter geleitet wird, von wo es mit den Carbidrückständen zusammen entfernt werden kann.

Acetylenentwickler von Ch. St. Forbes (D. R. P. Nr. 107 780) ist mit selbstthätiger absperrbarer Wasserzuflussregelung versehen. — G. Hansen und A. Kräfting (D. R. P. Nr. 113 300) führen das Wasser durch einen beweglichen Docht zu. — O. Böttcher (D. R. P. Nr. 107 782) bringt das Wasserzuflussventil im Boden des Carbidbehälters an. — Vorrichtung zur Umsteuerung des Wasserzuflusses nach K. Fischer (D. R. P. Nr. 109 228, 109 288 u. 113 642). — Verschluss der Wasserzuleitung nach A. Forcher (D. R. P. Nr. 107 331). — Regelung der Wasserzuführung nach Van Prag (D. R. P. Nr. 112 528). — Wasserventil von Gurovits & Cp. (D. R. P. Nr. 111 415). — Wasserzuführungen nach Acetylene Gas Company (D. R. P. Nr. 109 065) und Buffington (D. R. P. Nr. 109 165), — H. Berger (D. R. P. Nr. 105 957), — A. Strehle (D. R. P. Nr. 110 354), — B. Handschug (D. R. P. Nr. 109 459), — P. Bachmann (D. R. P. Nr. 109 546), — Deutsch-Oesterreichische Acetylengesellschaft (D. R. P. Nr. 109 458).

Acetylenentwickler mit Wasserzufluss von Spangenberg (D. R. P. Nr. 104 792), — F. Rhind (D. R. P. Nr. 106 765), — A. E. Thinault (D. R. P. Nr. 107 785), — Lannois (D. R. P. Nr. 107 860), — P. Margulies (D. R. P. Nr. 111 679).

Verschluss des Carbidbehälters an Acetylenentwicklern von F. Gastoldi (D. R. P. Nr. 114 862) ist dadurch gekennzeichnet, dass die in bekannter Weise mit dem Küken des in das Wasserzuflussrohr eingeschalteten Hahnes verbundene Stange sich derart gegen den Entwicklerdeckel anlegt, dass erst beim Andrücken der Stange unter einen Haken des Deckels nach bereits erfolgtem Verschluss des Entwicklers der Wasserzuflusshahn geöffnet, vor dem Oeffnen des Behälterdeckels aber durch entsprechende Drehung der Stange vollständig geschlossen wird, zum Zwecke, die Acetylenentwickelung während der Entwickleröffnung und -schliessung zu unterbrechen.

Acetylenentwickler mit Abmessung von Wasser und Carbid nach J. Korndorfer (D. R. P. Nr. 105 918).

Mehrweghahn für Acetylenentwickler. Nach A. Neher und M. Lind (D. R. P. Nr. 106 268) kann sowohl die Wasserzuleitung zum Entwickler, als auch die Verbindung zwischen dem Entwickler und dem Gassammler und ausserdem die Verbindung vom Gassammler zur Verbrauchsstelle durch einen Mehrweghahn in der Weise umgestellt werden, dass in einer Stellung des Hahnes alle Wege geöffnet sind, in

der zweiten Stellung dagegen der Wasserzufluss und die Gebrauchsleitung und in der dritten Stellung der Wasserzufluss und die Leitung vom Entwickler zum Sammler versperrt sind, während die andere Leitung offen bleibt. Auf diese Weise ist es möglich, durch Drehung des einen Hahnes die Gebrauchsleitung und den Wasserzufluss zu versperren, ohne dass der Uebertritt des nachentwickelten Gases aus dem Entwickler in den Sammler gehindert wird, andererseits kann bei abgesperrtem Wasserzufluss und Sperrung des Entwicklers gegen den Sammler die Gebrauchsleitung offen gehalten werden, so dass ein Neubeschicken des Entwicklers ohne Störung im Betriebe ermöglicht ist.

Acetylenentwickler mit im Hahnküken untergebrachtem Carbidbehälter. Nach L. Stauffert (D. R. P. Nr. 110 756) führen von dem Wasserbehälter zwei getrennt nebeneinander herlaufende Kanäle in schräger Richtung zu dem in einem Hahnküken untergebrachten Carbidbehälter hinab. Durch Drehen des Kükens wird der Wasserzufluss hergestellt bez. unterbrochen. Durch den unteren der schrägen Kanäle fliesst während des Betriebes kaltes Wasser aus dem Vorrathsbehälter auf das Carbid, während das Acetylen und das warme Wasser durch den oberen Kanal gehen. In Folge der schrägen Anordnung der Kanäle wird das Aufsteigen des Kalkschlammes in den Wasserbehälter thunlichst verhütet.

Acetylenentwickler mit periodischer, regelbarer Flüssigkeitszufuhr. Nach J. F. Hahn (D. R. P. Nr. 111 001) sitzt auf dem Wasserhahne ein zweiarmiger Hebel, dessen einer Arm durch eine Schraubenfeder festgehalten wird, und an dessen anderem Arme eine Kette hängt. Ausserdem sitzt auf dem Hahne ein Zahnrad, welches mit einem kleineren Zahnrade in Eingriff steht. Auf dieses wirkt eine mit einem Pendel ausgestattete Hemmung ein.

Calciumcarbidbehälter. Nach Schwass & Cp. (D. R. P. Nr. 114 865) ist der Boden des Carbidbehälters durch einen Schwimmkörper gebildet, welcher den Carbidraum unter Wasser so lange abschliesst, bis seine Schwimmfähigkeit durch von aussen zu bewirkende Belastung aufgehoben wird. — Carbidbehälter von C. Kästner (D. R. P. Nr. 115 530) und E. Seiffert (D. R. P. Nr. 109 215).

Acetylenentwickler nach dem Tauchsystem von F. Simon und W. Düring (D. R. P. Nr. 114 864) ist gekennzeichnet durch eine ausdehnbare Carbidbüchse, welche durch ihre Volumvergrösserung in Folge der Zersetzung des Carbids den Raum des verbrauchten Wassers einnimmt, zum Zwecke, die Wasserhöhen im inneren und äusseren Behälter in möglichst gleichmässigem Abstande zu erhalten.

Auslösevorrichtung für den ins Wasser eintauchbaren Carbidbehälter eines Acetylenentwicklers von J. Stotschek (D. R. P. Nr. 115 697) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Carbidbehälter, auf einer Schale, einem Tragkreuz oder dergl. ruhend, nebst dieser mit Seilen oder dergl. an einer Trommel aufgehängt ist, welche durch ein mit ihr in Verbindung stehendes Rad und eine Sperrklinke für gewöhn-

lich an der Drehung gehindert ist, beim Sinken der Gassammelglocke jedoch durch Auslösen der Sperrklinke mittels einer Knagge freigegeben, die Seile zum Herablassen des Carbidbehälters und Eintauchen in das Wasser von sich abwickeln lässt. — Carbidtauchkorb von E. Pestel (D. R. P. Nr. 107 334).

Acetylenentwickler von F. Schüler (D. R. P. Nr. 108 379) gehört zu den bekannten, aus einer Tauchglocke mit Einführungsrohr für das Carbid bestehenden Acetylenentwicklern.

Acetylenentwickler von P. O. Petterson (D. R. P. Nr. 110 352), — L. Hermsdorf (D. R. P. Nr. 110 428), — C. Brenner-Senn (D. R. P. Nr. 111 983), — E. Dörner (D. R. P. Nr. 112 040), — E. Fenderl (D. R. P. Nr. 112 070), — G. Schmidt (D. R. P. Nr. 108 943), — J. Schülke (D. R. P. Nr. 108 132), — A. Schwenger (D. R. P. Nr. 105 287), — Strakosch (D. R. P. Nr. 105 328).

Sicherheitsventil für Acetylenentwickler von Beisser und Fliege (D. R. P. Nr. 111 687). — Carbidventil für Acetylenentwickler von C. Gogel (D. R. P. Nr. 111 704). — Einlassventil für gekörntes Carbid von W. Widmann (D. R. P. Nr. 111 920). — Verschlussschieber für den Calciumcarbidbehälter von B. Speiser (D. R. P. Nr. 110 353).

Mehrkammeriger Acetylenentwickler. Nach M. Kandler und Cl. Wehner (D. R. P. Nr. 110 015) tritt das Entwickelungswasser aus einer Kammer in die andere durch einen Heber über und überschwemmt das darin aufgestellte Carbid. Die Kammern sind mit dem die Acetylenentwickelung regelnden Verbundregler durch Rohre verbunden. Aus diesem strömt das Gas durch einen Wäscher und einen Reiniger unter die Sammlerglocke, die mittels Schnurzuges die Speiseleitung und den Regler bethätigt.

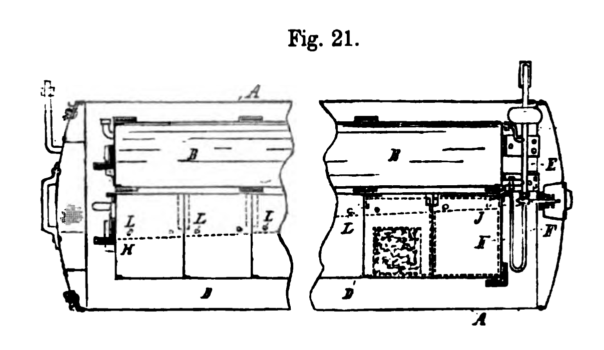
Acetylenentwickler. H. Berger (D. R. P. Nr. 107 575) empfiehlt die Trennung der jedesmal in der Höhenlage einander zunächststehenden wendeltreppenförmig angeordneten Carbidbehälter des Entwicklers durch senkrecht den ganzen Entwickler durchschneidende Scheidewände. Es soll sich gezeigt haben, dass einerseits die Wasserdämpfe nur immer in dem Abschnitt senkrecht in die Höhe steigen, wo die eben angegriffene Abtheilung sich befindet, so dass also nur ein geringer, begrenzter Bruchtheil des im Entwickler vorräthigen Carbides unter der Einwirkung dieser Dämpfe leidet; andererseits aber vor allem das Brodeln und Wallen des Wassers sich nicht über die Scheidewand hinaus fortpflanzt, so dass die neben dem gerade entwickelnden Behälter liegende Abtheilung unversehrt bleibt, auch wenn der Niveauunterschied beider sehr gering ist.

Acetylenerzeuger von E. Yvonneau (D. R. P. Nr. 111 185) ist nach dem Tauchsystem eingerichtet.

Acetylenentwickler. Nach Allgemeine Acetylen-Gesellschaft Prometheus (D. R. P. Nr. 108 198) befindet sich

in einem cylindrischen Gefäss *A* (Fig. 21) das Wassergefäss *B*, unter welchem das Gefäss *D* zur Aufnahme des Carbids liegt. Am Wassergefäss *B* ist der Syphon *E* mit dem Hahn *F* angebracht. Das Carbidgefäss *D* besteht aus zwei fest verbundenen Hälften, welche wieder durch Querscheidewände in Abtheilungen getrennt sind. Zwischen beiden Hälften ist ein schmaler Hohlraum, dessen Boden von *J* nach *H* abfällt. Aus dem Hohlraum führen zu den Carbidabtheilungen wechselseitig in steigender Höhe angebrachte Wassereinlauflöcher *L*. Sobald der Hahn *F* geöffnet wird, läuft Wasser in dünnem Strahl die Rinne *JH* entlang nach dem tiefsten Einlaufloch *L*, gelangt durch dieses in die erste Carbidabtheilung und entwickelt Gas. Nach Erschöpfung der ersten Abtheilung steigt das Wasser bis zur Einlauföffnung der zweiten u. s. f.

Fig. 21.



Der Carbidbehälter von C. Kästner (D. R. P. Nr. 115 530) unterscheidet sich von den bekannten, mit Ueberlauflöchern versehenen Carbidbehältern dadurch, dass unmittelbar hinter den Löchern aufsaugende Stoffe, z. B. Gyps oder Schwamm, angeordnet sind. Dies hat den Zweck, zu verhindern, dass das sich vor dem Ueberlaufloche ansammelnde Wasser mit einem Male auf das Carbid der nächsten Abtheilung hinüberfällt, vielmehr soll der aufsaugende Stoff das Wasser in ruhigem Gange von einer Abtheilung zur anderen überleiten. Auf diese Weise sollen Nachvergasungen verhütet werden, während das Wasser doch stets mit dem Carbide in Berührung bleibt, so dass eine ruhige, stetige Gasentwickelung erzielt wird.

Acetylenentwickler mit selbstthätiger Regelung der Gas- und Wasserventile von G. Baldwin und C. Crastin (D. R. P. Nr. 109 287). Der nach Kipp'schem Princip arbeitende Apparat beruht auf der Verbindung des Entwicklergefässes mit dem einem veränderlichen Wasserstande unterworfenen Gasbehälter mittels dreier Leitungen, nämlich einer sich bei überschüssiger Gasnachentwickelung schliessenden Gasübertrittleitung, einer Wasserzuflussleitung, die das Wasser von oben auf das Carbid abgibt, und einer am Boden des Entwicklergefässes anschliessenden besonderen Abzugleitung, durch welche die Feuchtigkeitsrückstände vom Gase nach Abschluss der Gasübertrittleitung in den Wasserraum des Gasbehälters unter Oeffnung eines Rückschlagventils ausgetrieben werden. Mit diesen Hilfsmitteln erzielt man einen empfindlicheren, absatzweise nur kleine Gasmengen im Verhältniss

des Gasverbrauchs liefernden Apparatbetrieb unter Ausschluss der Gefahr von durch Ueberfluthung des Carbids entstehenden starken Gasnachentwickelungen.

Ventilanordnung für Acetylenentwickler. Nach Fr. A. Kieffer (D. R. P. Nr. 110 636) hat das Carbidventil cylindrisch-conische Gestalt und soll durch das Steigen und Sinken eines Schwimmers bethätigt werden. Es ruht mit seinem breiteren Ende auf drei an der Carbidbehältermündung angebrachten Spitzen auf und wird von einer Kappe überdeckt, die das im Vorrathsraume lagernde Carbid von dem Ventilkörper fernhält. Hierdurch wird der unbehinderte Gang des Ventiles gesichert.

Acetylenentwickler mit Carbidzuführung durch einen Quecksilberverschluss. Nach G. N. Vis (D. R. P. Nr. 109 140) ist von dem Boden des Entwickelungsbehälters ein mit Quecksilber gefülltes Rohr abgezweigt, durch welches hindurch die Carbidzuführung stattfindet. Dies kann z. B. mittels einer Förderschnecke geschehen. Sobald das auf seinem Wege durch das Quecksilber hindurch luftfrei gewordene Carbid in das Innere des Entwicklers gelangt ist, treibt das entstehende Acetylen einen Theil des durch ein tief in den Entwickler hineinragendes Rohr eingeführten Wassers durch ein ebensolches zweites Rohr hinaus, worauf die Hähne beider Rohre geschlossen werden, der Hahn der Gasleitung dagegen geöffnet wird. Unter Benutzung der beiden zuerst genannten Rohre kann während des Betriebes der Schlamm aus dem Entwickler hinausgespült werden. Der Quecksilberverschluss dient gleichzeitig als Sicherheitsauslass.

Acetylenentwickler. B. Fröhlich (D. R. P. Nr. 112 695) will in entsprechender Weise als indifferente Flüssigkeit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff verwenden.

Zerlegbarer Acetylenentwickler von B. Honold (D. R. P. Nr. 106 264). — Schlammsammler an Acetylenentwicklern von J. Kremer (D. R. P. Nr. 105 959).

Acetylenentwickler von H. Hanisch (D. R. P. Nr. 108430) und D. J. van Praag (D. R. P. Nr. 113 867). — Anzeiger des Carbidverbrauchs nach E. Friebel (D. R. P. Nr. 106 553).

Acetylenentwickler mit Sicherung gegen Lufteintritt von Adolfson (D. R. P. Nr. 113 683). — Sicherheitsverriegelung für Acetylenentwickler nach A. Lüllemann (D. R. P. Nr. 106 074).

Acetylenerzeugung. H. Berger (D. R. P. Nr. 108 067) schaltet zwischen Entwickler und Verbrauchstellen einen grossen Glockengasometer ein. — Rückschlagventil für Gassammelglocken von F. Trendel (D. R. P. Nr. 105 410).

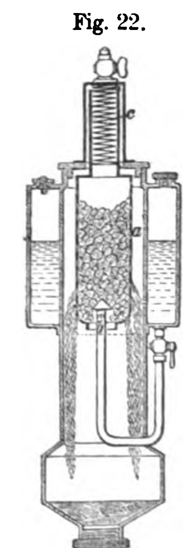
Entfernen der Luft aus Acetylenentwicklern. Um nach J. Pintsch (D. R. P. Nr. 113 425) vor Inbetriebsetzung des Acetylenentwicklers die darin befindliche Luft durch Acetylen ersetzen zu können, ist der Gassammler neben der durch den Kühler, Wäscher u. dgl.

geführten Leitung noch mittels einer directen Leitung mit dem Entwickler verbunden.

Verfahren zur Entwickelung luftfreien Acetylens. Um nach O. Regel (D. R. P. Nr. 108481) die Luft aus Acetylenentwicklern vor der Inbetriebsetzung zu entfernen, wird eine Luftpumpe durch ein Saugrohr, das einen Verschlusshahn hat, mit dem Entwickler in Verbindung gebracht. Ist der Gaserzeuger mit frischem Carbid versehen und fest verschlossen, so wird der Hahn des Verbindungsrohres geöffnet und die in dem Entwickler eingeschlossene Luft mittels der Luftpumpe ausgepumpt.

Tragbarer Acetylenentwickler von A. P. Andersen (D. R. P. Nr. 111485); der Entwickelungsraum ist durch einen Gummihut abgeschlossen. — M. Strakosch (D. R. P. Nr. 108076) empfiehlt eine Ausstossvorrichtung für die Rückstände. — Bei der Acetylenlampe von G. Mahle (D. R. P. Nr. 110607) ist das Laternengehäuse als Fülltrichter ausgebildet. Nach E. A. Kraus (D. R. P. Nr. 108470) ist der durchlochte Carbidbehälter *a* (Fig. 22) frei schwebend angebracht und wird von der Feder *c* der Wasserzuführungsstelle *b* entgegengedrückt, so dass der an der Eintrittsstelle des Wassers sich bildende Kalkschlamm durch die Oeffnungen des Carbidbehälters nach aussen gepresst wird.

Fig. 22.



Acetylengaslampe von S. Boguslawski (D. R. P. Nr. 115260) mit fester, durch einen Wasserverschluss abgeschlossener Gasglocke, bei welcher der Wasserzufluss aus einem oberhalb dieser Gasglocke angeordneten Behälter erfolgt und durch ein Ventil geregelt wird, welches mittels eines durch die Veränderung des Höhenstandes des Wasserverschlusses der Gasglocke bethätigten Schwimmers beherrscht wird, dadurch gekennzeichnet, dass der obere Wasserbehälter, welcher zugleich den Deckel des unteren bildet, sammt der an diesen Wasserbehälter sich unten anschliessenden Gasometerglocke sowie dem Schwimmer und Regelungsventil von dem unteren Behälter abgenommen werden kann, derart, dass das Innere dieses Behälters von oben her leicht zugängig wird, zum Zwecke, das Einsetzen des Carbidbehälters von oben her, die Säuberung des Ventils und die Reinigung des Behälters bequem bewirken zu können. (Patentanspruch!)

Acetylenlampe von F. Beneke (D. R. P. Nr. 108534). — Kippbarer Acetylenentwickler für Laternen u. dgl. nach C. Petersen (D. R. P. Nr. 108260); — Lampe von Wizard (D. R. P. Nr. 105513).

Acetylenlampe von F. W. Hedgeland (D. R. P. Nr. 105287 u. 108533).

Reinigen von Acetylen. A. Stern (D. R. P. Nr. 108244) empfiehlt die Vervollständigung der durch Chlorkalk eingeleiteten Reinigung des Acetylens mit Hilfe von Paraffinöl bez. anderen organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Eisessig, Alkohol, Benzol, welche die aus der Behandlung mit Chlorkalk herrührenden Verunreinigungen an organischen Chlorverbindungen absorbiren. Indessen gestattet die Anwendung dieser Lösungsmittel auch die Entfernung der dem rohen Acetylen anhaftenden organischen schwefel- und phosphorhaltigen Verbindungen, so dass man jene Reinigungsmittel auch an sich, ohne den Chlorkalk, verwenden kann. — Nach dem Zusatzpat. Nr. 109645 kann Chlorkalk durch andere unterchlorigsaure Salze, wie z. B. die Alkalisalze der unterchlorigen Säure, das dort als Zuschlag genannte Kalkhydrat und Chlorcalcium durch kohlensauren Kalk oder andere Körper ersetzt werden, welche einerseits das Acetylen nicht angreifen, andererseits im Stande sind, in Verbindung mit dem unterchlorigsauren Salz nach dem Verfahren des Hauptpatentes feste poröse Masse zu bilden.

Reinigen des Acetylens. Statt der einfachen bez. sauren Metallsalzlösungen werden nach Ch. Göttig (D. R. P. Nr. 110290) Mischungen aus Chloralkalien und solchen Metallsalzlösungen verwendet, welche durch die Beimengungen des rohen Acetylens reducirt werden, z. B. Zinnchlorid, Eisenoxydsalze, Kupferchlorid, Mercuri-, Mangani-, Chromisalze. Dabei verhindern die Alkalichloride die sonst eintretende Bildung des Acetylenquecksilbers, während die Quecksilbersalze die Absorption des Phosphorwasserstoffes unterstützen. Der Zusatz der Chloralkalien steigert die reinigende Wirkung der genannten Metalloxydsalze auf das Vier- bis Fünffache des ursprünglichen Werthes.

Reinigungsmasse für Acetylen. Nach Hera-Prometheus (D. R. P. Nr. 112984) mischt man Chlorkalk mit Wasserglas und körnt die Masse.

Reinigungsmasse für Acetylen von O. Ernst und A. Philips (D. R. P. Nr. 108973) wird dadurch erhalten, dass gewöhnlicher Chlorkalk unter Zusatz von gelöschtem Kalk und Chlorcalcium oder statt letzterem von anderen in der Hitze unter Krystallwasserabgabe calcinirenden Substanzen mit Wasser zu einem dicken Brei verrührt und dann scharf getrocknet wird bei einer Temperatur, die genügt, um mindestens einen Theil des Krystallwassers zu entfernen, ohne dass dabei der Chlorkalk zersetzt wird. Diese Zusätze zum Chlorkalk haben nicht nur den Zweck, der Masse die für gute Ausnutzung geeignete poröse Beschaffenheit zu geben, sondern sie nehmen auch an der Reinigung des Acetylens Theil; Kalkhydrat nimmt energisch Schwefelwasserstoff auf und würde, falls durch nicht vorauszusehende Umstände freies Chlor auftreten sollte, auch dieses binden können; Chlorcalcium z. B. aber ist ein gutes Absorptionsmittel für Ammoniakgas.

Zur Reinigung von Acetylen empfiehlt F. Ullmann (D. R. P. Nr. 116058) Chromsäure. Dabei kann man entweder von der Chromsäure selbst ausgehen oder man kann dieselbe aus den billigeren

Chromaten oder Bichromaten darstellen. Uebt die Chromsäure ihre reinigende Wirkung aus, so entsteht dabei als Endergebniss der Reduction unlösliches Chromoxyd. Zur bequemeren Aufarbeitung der ausgebrauchten Reinigungsmasse wird es sich daher empfehlen, überschüssige Schwefelsäure zuzusetzen, man erhält so leichtlösliches Chromisulfat bez. Natrium- oder Kaliumchromisulfat, das als solches direct zu anderen Zwecken verwendet werden kann. Die Stärke der Lösung kann innerhalb weiter Grenzen geändert werden, z. B. 20 Th. Chromsäure werden in 100 Th. Wasser gelöst, oder 30 Th. Natriumdichromat, 30 Th. Wasser und 10 Th. conc. Schwefelsäure werden durch Erwärmen in Lösung gebracht, oder es werden 30 Th. Natriumdichromat, 100 Th. Wasser und 40 Th. conc. Schwefelsäure, oder schliesslich 19,5 Th. Kaliumchromat mit 20 Th. Schwefelsäure und 30 Th. Wasser bis zur Lösung erwärmt; mit dieser Flüssigkeit wird Bimsstein oder Kieselguhr getränkt und in geeigneten Apparaten verwendet. — Als Zwischenerzeugniss der Reduction der Chromsäure kann bei Anwesenheit freier Schwefelsäure unlösliches chromsaures Chromoxyd entstehen, das, falls es auf die Verunreinigung des Acetylens oxydirend wirkt, diese Wirkung der darin enthaltenen Chromsäure verdankt. Bei Gegenwart einer genügenden Menge Schwefelsäure, welche Bedingung bei Ausführung vorliegenden Verfahrens überhaupt die einzig zweckmässige ist, bildet sich dagegen diese Verbindung, nämlich das chromsaure Chromoxyd, überhaupt nicht.

Reinigen von Acetylen nach P. Wolff (D. R. P. Nr. 109356). Die Verwendung von reinen Hypochloriten zur Acetylenreinigung ist nicht empfehlenswerth, da dieselben gewöhnlich überschüssiges Chlor enthalten, welches mit dem Acetylen Chlorknallgas bilden und so zu Explosionen Veranlassung geben kann. Um die Wirkung des freien Chlors aufzuheben, wird eine Mischung von Chlorkalk und chromsaurem Blei verwendet, wobei die Menge des chromsauren Bleies zwischen 10 und 30 Proc. betragen kann. Unter diesen Bedingungen wird das Bleichromat durch überschüssiges Chlor in der Weise zersetzt, dass unlösliches Chlorblei entsteht und eine gewisse Menge Chromsäure frei wird, welche die oxydirende Wirkung des Chlorkalks unterstützt, ohne das Acetylen selber anzugreifen.

Zur Herstellung eines brennbaren Gasgemisches wird nach Fr. Schwander (D. R. P. Nr. 109214) feuchte Luft über Calciumcarbid und das entstehende Acetylen-Luftgemisch über Petroleumäther oder ein ähnliches Carburirmittel geleitet. Das so entstandene Gemisch bildet einen für Brenn- und Gasglühlichtzwecke angeblich geeigneten Brennstoff.

Acetylen-Leuchtgas der Oesterr. Carbid- und Carbor-Aeten-Gesellschaft Gurovits & Cp. (D. R. P. Nr. 111314). Um ein russfrei brennendes Acetylen zu erhalten, werden dem Acetylen geringe Mengen, etwa 0,4 bis 1 Proc., Kohlensäure beigemischt. Dies kann so geschehen, dass man dem Entwickelungswasser kohlensaure Salze zusetzt.

Darstellung von Kohlenstoff aus Acetylen oder Carbiden. Nach A. Frank (D. R. P. Nr. 112 416) erhält man Kohlenstoff durch Einwirkung von Kohlenoxyd, Kohlensäure oder diese Verbindungen enthaltenden Gasen auf Acetylen dadurch, dass man das Gemisch dieser Gase durch erhitzte Röhren leitet oder unter Druck der Einwirkung des elektrischen Funkens unterwirft

$$C_2H_2 + CO = H_2O + 3C$$
$$2C_2H_2 + CO_2 = 2H_2O + 5C.$$

Anstatt des Acetylens kann man auch Carbide der alkalischen Erden oder anderer Metalle bei erhöhter Temperatur (200 bis 250°) der Einwirkung von Kohlenoxyd, Kohlensäure oder diese Verbindungen enthaltenden Gasen aussetzen:

$$CaC_2 + CO = CaO + 3C.$$

Das sich ausscheidende Kohlepulver ist frei von allen theerigen Bestandtheilen und in so feiner Vertheilung, dass es mit Vortheil zur Fabrikation feinster Druckerschwärze und als Ersatz für chinesische Tusche verwendet werden kann. Die Abscheidung des Kohlenstoffes aus Carbiden bez. Acetylen kann bei der Kohlung von Metallen und beim sog. Oxydiren des Silbers Verwendung finden.

Die Beimengungen des Acetylens untersuchte G. von Knorre und K. Arndt (Verh. Gewerbfl. 1900, 151). Besonders wichtig ist die Entfernung des Phosphorwasserstoffes. Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen gehen besonders bei Tropfapparaten in das Acetylen über, viel weniger bei Einwurfapparaten. Der Wasserstoffgehalt des Acetylens beträgt meist nur etwa 0,2 Proc.

Als Acetylenreinigungsmasse empfiehlt J. Pfeiffer (Oesterr. Archit. 1900, 241) eine Chlorkalk-Bleiverbindung, indem er ein lösliches Bleisalz allein oder mit überschüssigem Aetznatron oder Aetzkalk versetzt verwendet, mit Chlorkalk zu einem steifen Brei anrührt und dann ein geeignetes Bindemittel hinzufügt; als solches kann man unter Anderem Sand, Ziegelstaub, Gyps, Wasserglas oder Faserstoffe verwenden. Je nach der Eigenschaft des verwendeten Bindemittels trocknet die Masse in kürzerer oder längerer Zeit und kann sodann in geeigneter Korngrösse zur Verwendung kommen. Die erwähnten Chemikalien können aber auch als Lösungen verwendet werden, die in stückförmige durchlässige Körper (Bimsstein, Ziegelbrocken) aufgesaugt und dann getrocknet werden.

Das Verhalten des Acetylens gegen Hypochlorite prüfte Blagden (Acetyl. 1900, 131). Beim Durchleiten von Acetylen durch alkalische Lösung von Natriumhypochlorit zeigte sich das Acetylen chlorhaltig; ausserdem wurde die angewandte Natriumhypochloritlösung vor und nach dem Durchleiten titrirt; sie zeigte beträchtliche Abnahme des Hypochloritgehaltes. Chlorkalklösungen zeigten dagegen unter denselben Bedingungen kaum eine Veränderung. Noch geringer war die Einwirkung bei festem Chlorkalk.

Unfallverhütungs-Vorschriften für Acetylenfabriken, Wassergas- und Kraftgasanlagen.

Der Vorstand der Berufsgenossenschaft der Gas- und Wasserwerke hat für Acetylengasfabriken folgende Unfallverhütungs-Vorschriften entworfen.

I. Vorschriften für Betriebsunternehmer.

1. Die Unfallverhütungs-Vorschriften für Gaswerksbetriebe unter I. (Vorschriften für Betriebsunternehmer) finden auch auf die Acetylengasfabriken Anwendung.

2. Die Verdichtung und Verflüssigung von Acetylengas, sowie die Verwendung flüssigen Acetylens ist im Bereiche der Berufsgenossenschaft der Gas- und Wasserwerke verboten.

3. Das Carbid darf nur über Erde in besonderen Gebäuden gelagert werden, die durch einen allseitig, mindestens 4 m breiten Luftraum von anderen Baulichkeiten getrennt sind. Die zur Lagerung des Carbids bestimmten Gebäude dürfen zu anderen Zwecken nicht benutzt werden und müssen trocken, hell, genügend gelüftet und gegen den Zutritt von Wasser geschützt sein. Als genügend gelüftet gilt ein Raum, wenn er dicht über dem Fussboden und möglichst gegenüber in der Decke oder unmittelbar darunter Luftöffnungen von je 0,5 m Querschnitt für jede 100 cbm Raum besitzt. Die über dem Fussboden angebrachte Oeffnung bez. angebrachten Oeffnungen können mit Jalousieklappen versehen werden, die indessen nur während der Betriebspausen vollständig geschlossen sein dürfen.

Die Thüren des Raumes müssen nach aussen aufschlagen.

Das Carbid ist zum Schutz gegen Feuchtigkeit in wasserdicht verschlossenen Gefässen aufzubewahren und darf diesen nur nach Maassgabe des jeweiligen Bedarfs entnommen werden.

4. Die Zerkleinerung des Carbids muss mit möglichster Vermeidung von Staubentwickelung erfolgen.

Die Arbeiter sind während ihrer Beschäftigung mit Respiratoren und Schutzbrillen zu versehen.

Personen, von denen dem Arbeitgeber bekannt ist, dass sie herz- oder lungenkrank sind, dürfen bei diesen Arbeiten nicht beschäftigt werden.

5. Die Erzeugung von Acetylengas darf nur in besonderen Gebäuden, welche allseitig mindestens 4 m von den Nachbarbaulichkeiten entfernt sind, bewirkt werden.

In diesen Gebäuden dürfen sich bewohnte Räume nicht befinden.

Als bewohnte Räume gelten solche, in welchen Menschen wohnen, öfter sich aufhalten oder verkehren.

Sämmtliche Räume in dem Erzeugungsgebäude müssen genügend gelüftet (siehe Ziffer 3) und hell sein und dürfen nur mittels Dampf- oder Warmwasserheizung erwärmt werden.

Die Thüren müssen nach aussen aufschlagen.

6. Die zur Aufbewahrung von Carbid, sowie die zur Erzeugung und Aufbewahrung von Acetylengas dienenden Räume dürfen nur vermittels zuverlässig gegen das Gebäude abgeschlossener Aussenbeleuchtung erhellt werden.

Die Innenbeleuchtung der Räume, selbst durch elektrische Glühlampen, ist verboten.

Auch dürfen in solchen Räumen keine elektrischen Contactverbindungen oder Leitungen angebracht sein.

Müssen in dringenden Fällen die Räume mit Licht betreten werden, so darf dies nur mit Accumulatorenlampen geschehen, die vor ihrer Benutzung auf ihren ordnungsmässigen Zustand zu prüfen sind.

7. Die Apparate zur Entwickelung und Aufbewahrung von Acetylengas sind mit Sicherheitsvorrichtungen zu versehen, die in Wirksamkeit treten, ehe der Druck der Wasserverschlüsse erreicht ist. Das aus diesen Sicherheitsvorrichtungen entweichende Gas muss durch Entlüftungsrohre unmittelbar ins Freie geführt werden.



8. Die Entlüftungsrohre dieser Sicherheitsvorrichtungen und der Räume sind bis über das Dach des Apparatraumes und, sofern Zugbehinderungen oder Gefährdungen der Nachbarschaft in Frage kommen können, bis über die Dächer etwaiger Nachbargebäude emporzuführen.

In allen Räumen, in denen die selbstthätige Lüftung nicht ausreicht, um vollkommen reine Luft zu erhalten, muss die Lüftung durch mechanische Vorrichtungen bewirkt werden. Diese sind so einzurichten, dass sie von aussen gehandhabt werden können.

9. Die Ableitung des Kalkschlammes aus den Entwicklern ist durch geschlossene Leitungen derart zu bewirken, dass ein Rücktreten von Acetylengas in die Betriebsräume ausgeschlossen ist.

10. Der Acetylengasbehälter ist im Freien oder in einem besonderen genügend gelüfteten Gebäude in mindestens 4 m Entfernung von den nächsten Gebäuden aufzustellen.

11. Die Herstellung von Acetylengas darf nicht durch Zuführung von Wasser zum Carbid, sondern nur durch allmähliche Einführung von Carbid in Wasser erfolgen. Die Menge des Letzteren muss so gross sein, dass stets ein reichlicher Ueberschuss davon vorhanden ist.

12. Der Betriebsunternehmer ist verpflichtet, diese Unfallverhütungs-Vorschriften durch Anschlag an geeigneter Stelle in den Betriebsräumen bekannt zu machen.

II. Vorschriften für versicherte Personen.

(Arbeitnehmer.)

1. Die Unfallverhütungs-Vorschriften für Gaswerksbetriebe unter II. — Vorschriften für versicherte Personen (Arbeitnehmer) — finden auch auf die Acetylengasfabriken Anwendung.

2. Die Räume für die Lagerung des Carbids, sowie für die Herstellung und Aufbewahrung von Acetylengas dürfen nicht mit Licht, brennenden oder glimmenden Körpern, sondern in dringenden Fällen nur mit Sicherheitslampen betreten werden; Rauchen sowie der Gebrauch von Zündmitteln irgend welcher Art in denselben ist verboten.

Als Sicherheitslampen sind nur Accumulatorenlampen gestattet, die vor dem Gebrauch auf ihren ordnungsmässigen Zustand zu prüfen sind.

3. Beim Zerkleinern des Carbids ist darauf Bedacht zu nehmen, dass die Entwickelung von Staub möglichst vermieden wird.

Die damit beschäftigten Personen sind verpflichtet, sich bei dieser Arbeit der zu ihrer Verfügung stehenden Respiratoren und Schutzbrillen zu bedienen.

Herz- oder lungenkranke Arbeiter, welche zum Zerkleinern des Carbids verwendet werden sollen, haben von ihrem Leiden ihrem Vorgesetzten Anzeige zu machen.

4. Die Zuführung von Wasser zum Carbid ist verboten. Die Einführung des Letzteren in das Wasser zur Herstellung von Acetylengas darf immer nur in solchen Mengen und in der Weise erfolgen, dass stets ein reichlicher Ueberschuss von Wasser vorhanden ist.

Beleuchtung.

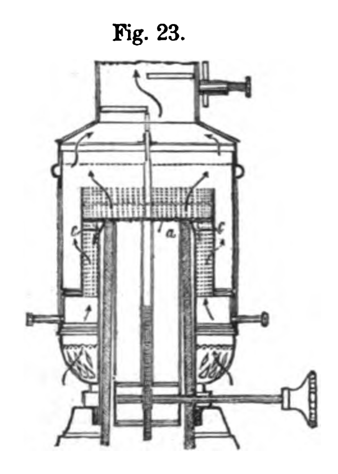
Kerzendocht. H. Varenkamp (D. R. P. Nr. 108341) empfiehlt einen mit leicht schmelzbaren Metalldrähten verwirkten Docht für Kerzen. — Lampendocht aus verkohltem Gewebe von M. Lintzmeyer (D. R. P. Nr. 109373). — Lampendocht aus Saugfäden von Hyatt (D. R. P. Nr. 115061). — Lampendocht von Albrecht (D. R. P. Nr. 107775) mit eingelagerter Magnesia.

Erdölbrenner von Punchard (D. R. P. Nr. 113277). — Sparbrenner von P. Uhlich (D. R. P. Nr. 110470). — Erdölbrenner von F. Altmann (D. R. P. Nr. 114654), — S. Hall (D. R. P. Nr. 114658), — Hopkins (D. R. P. Nr. 113065).

Glühkörperträger für Erdölglühlichtbrenner von J. Baetz (D. R. P. Nr. 105743). — Glühlichtdochtbrenner von J. Spiel (D. R. P. Nr. 106072).

Erdölglühlichtbrenner. Nach J. Braunschild und J. Kirchhöfer (D. R. P. Nr. 107774) werden die durch eine Vergaserflamme erzeugten Schweelgase in bekannter Art in einem Mischraum mit Luft gemischt und so dem eigentlichen Blaubrenner zugeführt. Um hierbei eine blaue Vergaserflamme an der Innenseite des Dochtes zu erzeugen, ist ein auf dem Docht ruhendes Drahtsieb *a* (Fig. 23) angeordnet, welches durch den Docht in einer Führung *b* bis zu einer bestimmten Höhe gehoben werden kann, während die äussere Seite des Dochtes von der directen Luftzufuhr durch den Ring *c* zum Theil abgeschlossen wird.

Fig. 23.



Brenner zur Vergasung von flüssigem Brennstoff von E. Fudickar (D. R. P. Nr. 104659) und Blount (D. R. P. Nr. 110303. — Dampflampe von E. Grube (D. R. P. Nr. 113860). — Elektrisch beheizter Vergaser für flüssige Brennstoffe von C. Beutner (D. R. P. Nr. 105408) und O. Arnoldt (D. R. P. Nr. 110549). — Vergaser von L. Denayrouze (D. R. P. Nr. 110998), — K. Zehnpfund (D. R. P. Nr. 114423), — Snyder (D. R. P. Nr. 113212).

Spiritusglühlicht von H. Lattke (D. R. P. Nr. 108679), — K. Lehmann (D. R. P. Nr. 108754), — Schuchardt & Cp. (D. R. P. Nr. 109039 u. 109164), — H. Erdmann (D. R. P. Nr. 112953).

Verdampfer für Spiritusglühlicht von K. Zehnpfund (D. R. P. Nr. 115062), — Ch. Scheinert (D. R. P. Nr. 113710), — S. Schwarzmann (D. R. P. Nr. 108393).

Erdölglühlichtbrenner von F. Simon (D. R. P. Nr. 113708), — P. Opitz (D. R. P. Nr. 113902), — F. E. Suddard (D. R. P. Nr. 104619), — G. Kron (D. R. P. Nr. 105644), — Washington-Licht-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 110997), — A. Pöffel (D. R. P. Nr. 108247), — Albrecht (D. R. P. Nr. 108392), — J. Spiel (D. R. P. Nr. 109807), — Wallmann & Cp. (D. R. P. Nr. 110090), — J. H. Moss (D. R. P. Nr. 108941), — S. Raudnitz (D. R. P. Nr. 108303), — P. Lange (D. R. P. Nr. 108755), —

G. Döllner (D. R. P. Nr. 107571 u. 111540), — Marshall (D. R. P. Nr. 107934), — A. Kitson (D. R. P. Nr. 112124).

Gasbrenner von W. H. Porter (D. R. P. Nr. 105742). — Gasrundbrenner von W. Ch. Punchard (D. R. P. Nr. 113115).

Glühstrumpfaufhängung nach Léry (D. R. P. Nr. 114746), — R. Beese (D. R. P. Nr. 114750). — Flache Glühkörper von K. Schultze (D. R. P. Nr. 113338).

Zur Herstellung fester Glühkörper wird nach R. Langhans (D. R. P. Nr. 111239) ein Zirkoniatskelett erzeugt, bei welchem auf 3 Mol. des sauren Radicals 2 Mol. des basischen kommen. Als saure Radicale lassen sich Zirkon und Titan, als basische Beryllium und Thor verwenden.

Herstellung von metallischen Glühstrümpfen. Nach E. Verbeke (D. R. P. Nr. 111240) sind die bereits bekannten Gasglühkörper aus Metalldrahtgewebe nicht genügend feuerbeständig, wenn sie in der Bunsenflamme bis nahe ihrem Schmelzpunkte erhitzt werden. Dieser Nachtheil tritt jedoch nicht ein, wenn man zu Kette und Schuss des Drahtgewebes von einander verschiedene, schwer schmelzbare Metalle oder Legirungen verwendet. Dann kann das leichter schmelzbare bis nahe seinen Schmelzpunkt, also bis zur höchsten Lichtentfaltung erhitzt werden, während das andere gleichsam als Stütze wirkt und die Form des Glühkörpers sichert. Besonders haben sich folgende Legirungen bewährt: Für den Kettendraht: 88 Proc. Platin, 10 Proc. Iridium, 2 Proc. Rhodium; für den Schussdraht: 90 Proc. Platin, 5 Proc. Iridium, 2 Proc. Rhodium, 3 Proc. Palladium. Die zweite Legirung ist die leichter schmelzbare.

Verfahren zur Herstellung von Glühlichtmänteln. Nach J. B. de Léry (D. R. P. Nr. 111387) wird der Glühkörper aus einem Faden hergestellt, der aus künstlicher Seide mit den einverleibten seltenen Erden besteht. Im Gegensatz zu bekanntem Verfahren wird zur Bildung des Collodiums nicht Aetheralkohol benutzt, sondern die Nitrocellulose (100 Th.) wird in Eisessig (1200 Th.) gelöst, worauf man die seltenen Erden in Gestalt ihrer Nitrate oder Acetate (30 Th.) hinzufügt. Die entstehende Lösung ist durchaus gleichförmig. Man presst sie zur Bildung des Fadens durch Capillaröffnungen und wäscht und denitrirt in bekannter Weise.

Zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht, die nicht Thoroxyd, sondern arsen- oder antimonsaures Thoroxyd enthalten, eignen sich nach Angabe der Chemischen Fabrik für Beleuchtungswesen (D. R. P. Nr. 107046) die Fällungen von Thornitrat durch die betreffenden Säuren nicht, da hierbei Salpetersäure frei wird, die den unabgebrannten Strumpf bald zerstört. Man verwendet daher zunächst ein basisches Thornitrat, das aus käuflichem Thornitrat und Thorhydroxyd hergestellt wird, und fällt es mit der betreffenden

Säure auf dem Strumpf selbst. Die Reaction geht nach der Gleichung vor sich:

$$3[Th(NO_3)_4 . 2ThO_2] + 8H_3AsO_4 = 3Th(NO_3)_4 + 2Th_3(AsO_4)_4 + 12H_2O.$$

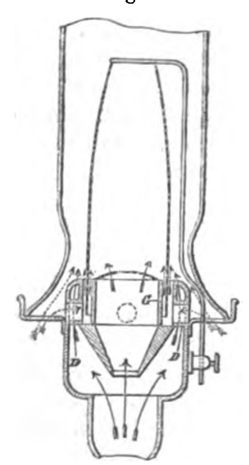
Herstellung von Erdglühkörpern mit Hilfe der Elektrolyse. Nach R. Langhans (D. R. P. Nr. 108 296) wird die Bildung des Erdüberzuges auf der Anode in Form eines organischsauren Erdsalzes bewirkt. Man verwendet beispielsweise als Elektrolyt eine wässerige Lösung von Thoriumammoniumoxalat und taucht die Platinanode möglichst central zu einer cylindrischen Kathode von bedeutend grösserer Fläche ein. Die Anode überwindet sich beim Durchleiten des elektrischen Stromes mit dem genannten Ueberzug, der entweder direct oder nach Behandeln mit Salpetersäure durch Glühen in das Oxyd übergeführt wird.

Herstellung von Glühkörpern. Nach W. L. Völker (D. R. P. Nr. 117 777) wird als Träger der leuchtenden Masse ein Kern aus Thoriumoxyd in der üblichen Weise erzeugt. Der so erhaltene Mantel ist zwar elastisch, aber ohne wesentliche Leuchtkraft. Man taucht ihn daher ein oder mehrere Male in eine Lösung, die Kalk- und Magnesiasalze im Verhältniss der Moleculargewichte ihrer Oxyde enthält.

Gasglühlichtbrenner ohne Zugglas nach O. Kern (D. R. P. Nr. 112 945) und G. de Schodt (D. R. P. Nr. 113 619 u. 113 640). — Glühlichtbrenner von J. Rubinstein (D. R. P. Nr. 113 709), — Chalmers (D. R. P. Nr. 111 797), — R. Nordmann (D. R. P. Nr. 111 389), — K. Böse (D. R. P. Nr. 111 391), — G. Rothgiesser (D. R. P. Nr. 106 266).

Regulirdüse für Gasglühlichtbrenner von R. Fleischhauer (D. R. P. Nr. 113 680). — Gasglühlicht mit nach unten hängendem Glühkörper von R. Beese (D. R. P. Nr. 112 980).

Fig. 24.

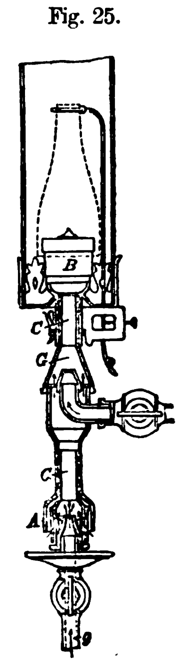


Doppeltwirkender Gasglühlichtbrenner von L. Denayrouze (D. R. P. Nr. 104 178 u. 107 333). Die den inneren und den äusseren Gasluftstrom trennende hohle Scheidewand *G* (Fig. 24) nach Pat. 104 178 ist mit der äusseren Luft zweckmässig durch Kanäle *D* in Verbindung gesetzt, um diese Scheidewand zu kühlen und Luft zur Erhöhung der Leuchtkraft des Strumpfes zwischen die beiden den Strumpf bespülenden Flammen zu leiten.

Einsatzrohr für Gasglühlichtbrenner mit conischer Mischkammer und Düse zur Einleitung von Pressluft von Ch. A. Ferron (D. R. P. Nr. 108 032). Das Eigenartige an dem Gasglühlichtbrenner ist die Einrichtung, dass an einer geeigneten Stelle der zu dem Brenner *B* (Fig. 25) füh-

renden Leitung g eine conische Mischkammer G eingeschaltet ist, in deren nach oben sich verjüngenden Mischraum Pressluft und das einer Bunsen'schen Mischdüse A entströmende Leuchtgas durch concentrische oder sonstwie passend angeordnete Oeffnungen eingeführt werden. Die schräg gestellten Wandungen der Mischkammer G bewirken, dass das an dem Umfang eintretende Medium (Druckluft oder Leuchtgas) nach der Achse der Mischkammer hingeführt wird und dort in seitlicher Richtung in den centralen Strahl des zweiten Mediums (Leuchtgas bez. Druckluft) einströmt, so dass an dieser Stelle eine sehr schnelle und innige Mischung erfolgt. Das Gemisch dringt durch den oberen Theil des Brennerrohres C und verbrennt im Brenner B unter Entfaltung einer sehr hohen Leuchtkraft.

Fig. 25.



Selbstzünder mit mehreren nacheinander vom Gasstrom getroffenen Zündkörpern. Nach H. Schimmel (D. R. P. Nr. 109194) wird die Wirksamkeit der chemischen Gasselbstzünder erhöht und für längere Zeit gewährleistet, wenn sie eine Vorwärmung erfahren. Dies geschieht dadurch, dass der eine Zünder senkrecht über dem andern liegt. Das von unten nach oben, an den beiden Zündvorrichtungen vorbei streichende Gasluftgemisch wird am unteren Zünder vorgewärmt und erwärmt nun seinerseits den oberen Zünder, der ausserdem ein warmes Gasluftgemisch viel leichter zu entzünden vermag als ein kaltes.

Zur Herstellung fester Zündkörper für Gasselbstzünder werden nach E. Nowak (D. R. P. Nr. 113861) die bekannten Meerschaumpillen vor der Imprägnirung mit Platinchlorid, um sie gegen letzteres unangreifbar und poröser zu machen, durch Kochen mit Säure ausgelaugt, darauf nacheinander mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen, getrocknet und schwach geglüht.

Der Glühkörper für Gas-, Spiritus- und andere Flammen wird nach W. Boehm (D. R. P. Nr. 106846) dadurch selbstzündend gemacht, dass eine Stelle des Körpers selbst mit einer gedrängten Anhäufung des Mohrs eines Platinmetalls versehen wird, was durch Auftragen des Mohrs mit einem Pinsel oder durch Imprägniren mit der betreffenden Metalllösung geschehen kann.

Zündvorrichtungen durch Zündpillen von A. Martini (D. R. P. Nr. 106261), — H. Borchardt (D. R. P. Nr. 106262), — Deutsche Gasselbstzünder-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 105873), — H. Schimmel (D. R. P. Nr. 113392), — Peerless Gas Lighter Comp. (D. R. P. Nr. 111879).

Gasselbstzünder. Nach K. Schultze (D. R. P. Nr. 110821) wird an Stelle des üblichen Platinzünddrahtes ein feines Platinröhrchen

an der Zündpille angebracht, das den Vortheil gewährt, nicht nur von unten nach oben, sondern auch in entgegengesetzter Richtung im Leuchtgasluftgemisch zu erglühen und dieses zu entzünden, wenn es in üblicher Weise durch die Zündpille vorgewärmt worden ist. Man stellt das Röhrchen her, indem man dünnes Blattplatin über einen nassen Faden zusammenrollt. In dem Faden wird zweckmässig ein feuerbeständiger Körper eingewebt, so dass nach dem Veraschen des ersteren das Röhrchen an dem zurückbleibenden Faden aufgehängt werden kann.

Zünder für Gaslaternen von E. Probert (D. R. P. Nr. 105512).

Zündvorrichtung für Gasflammen von Stendebach (D. R. P. Nr. 106267 u. 107580), — Butzke & Cp. (D. R. P. Nr. 113862).

Anzünder für Gaslampen. Nach F. Deimel (D. R. P. Nr. 105409) wird die Zündpille elektrisch vorgewärmt. — Elektrischer Gasanzünder von Eckel & Glinicke (D. R. P. Nr. 110176), — Guyenot & Cp. (D. R. P. Nr. 112935), — K. Franzen (D. R. P. Nr. 107336), — E. Seiler (D. R. P. Nr. 113411).

Zündvorrichtung für Dochtlampen von J. W. Oliver (D. R. P. Nr. 113057) und Reform-Petroleum-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 109213), — S. M. Meyer (D. R. P. Nr. 107772).

Elektrischer Gasfernzünder von K. Fitzlaff (D. R. P. Nr. 109419), — W. Frenz (D. R. P. Nr. 110819), — W. Klinger (D. R. P. Nr. 109965), — K. Savelsberg (D. R. P. Nr. 111637).

Löschvorrichtungen für Gasflammen von J. Gunning (D. R. P. Nr. 107778), — S. Rosinski (D. R. P. Nr. 107779), — Deutsche Gasselbstzünder-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 110755).

Leuchtkraft von Gasglühkörpern bespricht E. Liebenthal (J. Gasbel. 1900, 665). Versuche mit einer Brenndauer bis zu 600 Stunden ergaben:

Sorte	Absolute Lichtstärke in HK nach					Stündlicher Gasverbrauch auf 1 HK in Liter nach				
	1	24	100	300	600	1	24	100	300	600
	Brennstunden					Brennstunden				
A	88	80	66	58	54	1,4	1,5	1,8	1,9	2,0
B	84	78	63	60	51	1,4	1,5	1,8	1,8	2,1
C	85	86	82	82	79	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4
D	88	82	71	64	64	1,4	1,5	1,6	1,6	1,5
E	76	74	65	60	59	1,6	1,7	1,8	1,8	1,8

Gasglühlichtbrenner. G. Himmel (J. Gasbel. 1900, 912) stellt folgende Anforderungen: 1. Das Gasluftgemisch darf bis zu seinem Austritt aus dem Brenner auf wesentliche Hindernisse nicht stossen. 2. Der Austrittsquerschnitt für das Gasluftgemisch aus dem Brenner soll möglichst gross und frei von Hindernissen sein, so dass Staubtheile

jeder Art ungehindert bis in die Flamme gelangen und dort verbrennen. 3. Trotz der weiten Austrittsöffnung darf ein Rückschlagen der Flamme nicht stattfinden. 4. Die Flamme soll dem Glühkörper so zugeführt werden, dass sie in ihrer heissesten Zone nur in einem ganz dünnen Mantel den Glühkörper trifft, um möglichst gute Ausnützung des Gases zu erreichen. 5. Dazu ist nöthig, dass der Glühkörper ganz centrisch zum Brennerkopf und damit zur Flamme liegt. 6. Der Brennerkopf und die Ausströmungsöffnung müssen ganz glatt und bequem zu reinigen sein.

Einfluss der Bestandtheile auf die Lichtstärke. Von A. Samtleben (J. Gasbel. 1900, 569) wurde Leuchtgas gemischt mit Benzol u. dgl. verwendet; dabei wurde die Gaszuführung so geregelt, dass im Argandbrenner unter einem Druck von 10 mm Wassersäule 150 *l* die Stunde, dagegen im Auerbrenner unter einem Drucke von 30 mm Wassersäule 100 *l* die Stunde verbrannt wurden. Die Versuche mit Benzoldampf ergaben:

Gehalt des Gasgemisches in Vol.-Proc.	Leuchtkraft im Argandbrenner	Lichtstärke des Auerbrenners
Spuren	8,3 HK	80 HK
1,18 Proc.	18,0 „	82,5 „
1,36 „	20,2 „	85 „
1,78 „	21,6 „	89 „
1,95 „	22,7 „	91 „
2,38 „	24,6 „	97 „

Durch Beimischung von Aethylen, das aus absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure gewonnen war:

Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen und zugesetztem Aethylen	Leuchtkraft im Argandbrenner	Lichtstärke des Auerbrenners
3,8 Vol.-Proc.	18,0 HK	86 HK
5,4 „	18,5 „	89,5 „
7,6 „	19,0 „	93,0 „
10,0 „	19,5 „	95 „
12,6 „	20,2 „	96 „

Die Mischungen von Leuchtgas mit Acetylen lieferten beim Photometriren nachstehende Werthe:

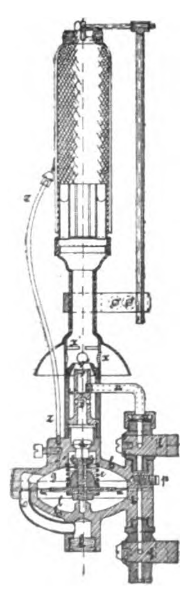
Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen und zugesetztem Acetylen	Leuchtkraft im Argandbrenner	Lichtstärke des Auerbrenners
4,0 Vol.-Proc.	18 HK	87 HK
4,4 „	19 „	89 „
5,8 „	22 „	92 „
7,7 „	24,5 „	95 „
8,8 „	30 „	102 „

H. Bunte (das. S. 532) fand:

	Leuchtkraft im Schnittbrenner bei 150 *l* Consum für die Stunde HK	Leuchtkraft im Auerbrenner, bezogen auf 100 *l* Consum für die Stunde HK	
Leuchtgas	15	70	
Leuchtgas, gemischt mit 20 Proc. Wasserstoff .	7,3	100	Leuchtkraft des unvermischten Leuchtgases im Auerbrenner = 100
„ 20 „ Kohlenoxyd .	2,8	85	
„ 20 „ Methan . .	12,5	88	
„ 20 „ Wassergas .	3,1	105	
„ 25 „ Aethylen . .	40,0	136	
„ Benzol carburirt . .	25,0	108	
Leuchtgas, durch Paraffinöl decarburirt	4,2	93	

Pressluftgasglühlicht. Nach H. Winkler (J. Gasbel. 1900, 816) steht die erforderliche Luft in dem Druckkessel unter einem Drucke von 1,5 bis 2 Atm. Aus dem Kessel wird die Luft durch ein Reducirventil zu den Lampen geleitet, auf deren Brennapparat sie unter einem Druck von 0,3 Atm. wirkt. Die Pressluft gelangt durch den kleinen Hahn *q* (Fig. 26) und die seitliche Bohrung *i* in das Gehäuse *h*, welches durch eine metallische Membrane *m* in eine Luftkammer *l* und eine Gaskammer *g* zerlegt wird. Die in *l* befindliche Luft drückt auf die Membrane *m*, überwindet den Widerstand der Feder *r* und hebt den Ventilkegel *n* von seinem Sitz, so dass das durch *k* und *o* in die Gaskammer *g* strömende Gas aus dieser zu der Brennerdüse gelangen kann. Der Zutritt der Pressluft zur Düse wird durch die Schraube *p* geregelt und durch den Hahn *t* und das Röhrchen *u* geleitet. Die Mischung der Pressluft mit dem unter dem gewöhnlichen, also 100mal geringeren Druck stehenden Gase geschieht in der Doppeldüse vv^1 in der Weise, dass das Gas durch die wagrechten Bohrungen *s* in den ringförmigen Raum *w* gelangt und von da durch den mit grosser Geschwindigkeit aus *v* austretenden Luftstrom fortgerissen wird; ausserdem tritt durch die Oeffnungen *x* und x^1 des Brennerrohres noch atmosphärische Luft zu dem Gas-Luftstrom, so dass der Brenner nicht nur mit der künstlich zugeführten Pressluft, sondern auch mit der den Apparat umgebenden atmosphärischen Luft gespeist wird. Das Gemisch von Luft und Gas

Fig. 26.



kann ein um so vollkommeneres werden, als unmittelbar über den Oeffnungen x und x^1 eine Gemischsäule in dem Brennerrohr emporsteigt, an der drei verschiedene Schichten zu unterscheiden sind. Der Kern dieser Säule wird durch eine Anzahl feiner Pressluftstrahlen gebildet, den eine Gasschicht umgibt und in Folge seiner Zerrissenheit allmählich durchdringt. Die Gasschicht selbst ist wieder von einem Luftmantel umgeben, der um so vollständiger ist, als die Oeffnungen x und x^1 der Luft von allen Seiten freien Zutritt gestatten. In dem Brennerrohr sind horizontal liegende Siebe angebracht, welche eine intime Mischung von Luft und Gas begünstigen und das Durchschlagen der Flamme verhindern. Der Brenner besteht aus neun Röhrchen, deren Mündung durch kleine Zungen in zwei Halbkreisflächen getheilt ist. Der aus zwei ineinander geschachtelten Geweben bestehende Glühkörper ist entweder seitlich aufgehängt oder auf einem centralen Magnesiastift festgekittet. In jedem Falle muss dafür gesorgt werden, dass der Glühkörper durch den Luftstrom nicht abgehoben wird. Von der Gaskammer *g* ist ein von dem Ventil *n* unabhängig gespeistes Röhrchen *z* angebracht, das an seinem oberen Ende mit einem blau brennenden Zündbrenner versehen ist. Unter Benutzung der Zündflamme stellt die Einrichtung zum Oeffnen und Schliessen des Gasventils durch Pressluft einen Fernzünder dar, der es gestattet, alle von einem Luftkessel oder einer Pressluftcentrale aus gespeisten Lampen durch einen einzigen Hahn zu zünden und zu löschen. Der Verbrauch des Brenners kann zwischen 400 und 600 *l* Gas die Stunde wechseln. Der stündliche Wasserverbrauch bez. der stündliche Verbrauch an künstlich zugeführter Luft beträgt dementsprechend etwa 300 bis 450 *l*. Die photometrischen Messungen haben ein Hefnerlicht für 0,8 bis 1,0 *l* Gas ergeben.

Das Kugellicht mit Pressluft empfiehlt Salzenberg (J. Gasbel. 1900, 685). Die Strümpfe, Thor-Cer-Körper, werden entweder doppelt verwandt oder in einfacher aber stärkerer Strickung; nutzbar leuchtende Höhe 12 cm; Veraschung mit unter gewöhnlichem Druck stehendem Bunsenbrenner, Härtung und Formung mittels Pressgases von 1,1 Atm., Dauer für Aussen-Beleuchtung 100 bis 150 Stunden, für Innen-Beleuchtung bei Benutzung von Zündflämmchen 350 Stunden und mehr, Gewicht der abgebrannten Strümpfe etwa 7mal so viel wie das gewöhnlicher, nämlich 3,8 g; Aufhängung mittels zweier in der Höhe verstellbarer eiserner Strumpfträger mit thönernem Galgen; Festhaltung der Strümpfe bei ungehindertem Aufblähen mittels 4 lockerer Asbestfäden in der Art der Festhaltung von Luftballons während der Füllung mittels Halteseile und Haltepflöcke. Die Verwendung collodinirter Strümpfe empfiehlt sich für Kugellicht ebenso wenig wie für Auerlicht wegen der von vornherein verminderten Lichtstärke.

Den Beschlag an Rauchfängen und Cylindern von Gasglühlicht untersuchte C. Killing (J. Gasbel. 1900, Sonderabdr.). Der Beschlag der unteren Seite der kleinen kupfernen Glocken hatte folgende Zusammensetzung:

Unlöslich in Wasser	0,30	Kieselsäure
	0,21	Eisenoxyd
	0,55	Edelerden
	8,90	Kupferoxyd (Schuppen)
Löslich in Wasser	0,83	Edelerden
	30,76	Schwefelsäure
	28,70	Kupferoxyd
	0,76	Kalk
	0,28	Magnesia
	28,03	Wasser
	99,32	

Die Annahme, dass Ceroxyd leichter verflüchtigt wird als Thoroxyd ist nicht richtig. Man konnte durch Herstellung eines Strumpfes unter Zuthat der hundertfachen Menge an Thor nicht die geringste Lichterhöhung im Vergleich mit einem Glühkörper aus reinem Thoroxyd bez. aus Thoriumoxyd, dem $^1/_{100}$ Proc. Ceroxyd zugesetzt war, wahrnehmen. Bestanden nämlich die Edelerden aus 99 Proc. Thoroxyd und 1 Proc. Ceroxyd, das heisst aus mechanisch nach oben gerissenem Glühkörpermaterial, so enthielt bei der Zufuhr von Thorium in der hundertfachen Menge die neue Mischung nur $^1/_{100}$ Proc. Cer. Die photometrischen Messungen ergaben:

	1. Glühkörper aus reinem Thoroxyd	2. Glühkörper aus Thoroxyd und $^1/_{100}$ Proc. Ceroxyd	3. Glühkörper aus den fraglichen Edelerden und dem 100fachen ThO_2
Anfangshelligkeit .	10,4 HK	10,5 HK	9,2 HK
nach 10 Minuten .	8,8 „	9,2 „	7,3 „
nach $^1/_2$ Stunde . .	7,1 „	8,2 „	6,1 „

Daraus ergibt sich, dass ein Unterschied in der Lichtemission bei den drei Glühkörpern nicht vorhanden ist. Die Edelerden des Beschlages bestanden folglich nicht aus reinem Ceroxyd, denn sonst hätte der Glühkörper Nr. 3 mindestens 60 HK ergeben, auch nicht zum grossen Theil aus Cer, denn sonst hätte eine Lichtstärke zwischen 10 und 60 HK beobachtet werden müssen. Die Edelerden des Beschlages haben eben nicht mehr Cer enthalten als der Glühkörper selbst.

Die Flamme der Hefnerlampe untersuchte H. Krüss (J. Gasbel. 1900, 705).

Verschiedene Lampenglocken untersuchte B. Williamson (J. Frankl. 1900, 66).

Verfahren zur Prüfung der Helligkeitsverhältnisse in geschlossenen Räumen. Nach A. Wingen (D. R. P. Nr. 109 897) werden auf die zu untersuchenden Plätze des Raumes Blättchen photographischen Papiers gelegt und der daselbst herrschenden natürlichen Belichtung ausgesetzt, um aus der unterschiedlichen Färbung

der einzelnen Blättchen auf die Helligkeit der zugehörigen Plätze schliessen zu können. Dies kann auf zweierlei Art geschehen. Es werden entweder die Blättchen während einer bestimmten Zeitdauer dem Licht ausgesetzt und nach ihrer Fixirung an den entsprechenden Stellen einer Grundrisszeichnung des Raumes eingeklebt oder dort nach Maassgabe der Tiefe ihrer Schwärzung dargestellt, so dass sich die Helligkeitsverhältnisse durch Vergleichung mit einem irgendwie ermittelten Normaltone für zulängliche Beleuchtung ergeben, oder die Blättchen werden der Belichtung bis zu dem Zeitpunkte ausgesetzt, wo sie die Verfärbung eines einem jeden Blättchen unterzulegenden Normaltones erreicht haben, und nun nach Maassgabe der Zahlen, welche die Zeitdauer angeben, dargestellt, wobei für die Helligkeitsverhältnisse jedes Platzes die Zeitwerthe von Plätzen bekannter Helligkeit den Maassstab bilden.

Künstliche Beleuchtung besprach F. Erismann auf der Versammlung des Vereins für öffentliche Gesundheitspflege; er gelangte zu folgenden Schlusssätzen:

Der Beleuchtungstechnik sind von Seiten der Hygiene in Bezug auf Beleuchtung von Innenräumen folgende Aufgaben zu stellen:

1. Die auf jeden Arbeitsplatz fallende Lichtmenge, die sog. indicirte Helligkeit (Beleuchtungskraft), sowie die Flächenhelligkeit der Arbeitsplätze (eine Function der indicirten Helligkeit und der Reflexionsfähigkeit der beleuchteten Fläche) muss hinreichend gross sein. Für gröbere Arbeiten auf gut reflectirenden Flächen genügen 10 Meterkerzen; für feinere Arbeiten und bei ungünstigen Reflexionsbedingungen sind dagegen wenigstens 25 bis 30 Meterkerzen erforderlich. Die Controle über die Platzhelligkeit ist durch photometrische Messungen auszuüben.

2. Die Luftverderbniss durch Producte der vollkommenen oder unvollkommenen Verbrennung der Leuchtstoffe (bei denjenigen Beleuchtungsmethoden, welche das Licht aus Verbrennungsprocessen schöpfen) soll möglichst gering sein. Es muss hier möglichste Reinheit des Brennmaterials verlangt werden. Und da mit der Grösse des Consums die absolute Menge der Verbrennungsproducte zunimmt, so verdient unter übrigens gleichen Umständen diejenige Beleuchtungsart den Vorzug, bei welcher der Gesammtverbrauch von Brennmaterial pro Lichteinheit am geringsten ist.

3. Es darf durch die künstliche Beleuchtung keine wesentliche Temperatursteigerung im beleuchteten Raume stattfinden, d. h. die Heizwirkung der Lichtquellen soll möglichst gering sein. Bei Beleuchtungsarten, bei denen heisse Verbrennungsgase in grösserer Menge auftreten, müssen dieselben in entsprechender Weise abgeführt werden. Für die Verminderung des Wärmetransports durch heisse Gase ist es wichtig, dass ein möglichst grosser Antheil des gesammten Energievorraths (der Gesammtwärme) in Licht verwandelt werde und dass somit der Consum an Brennmaterial im Verhältniss zur Helligkeit der Flamme möglichst gering sei.

4. Die dunkle Wärmestrahlung der Lichtquellen darf nicht belästigend sein. Die Belästigung kann durch grössere Entfernung der Leuchtkörper von den im Raume anwesenden Personen vermindert werden. Da aber hierbei die Helligkeit rasch abnimmt, so müssen in der Beleuchtungsart selbst die Bedingungen für geringe Wärmestrahlung gegeben sein, d. h. es sind solche Lichtquellen vorzuziehen, bei denen das calorische Aequivalent des nicht leuchtenden Flammentheils möglichst gering ist. Auch muss die Construction der Brenner oder überhaupt der zur Lichterzeugung verwendeten Apparate eine derartige sein, dass caeteris paribus der möglichst niedrige Strahlungswerth erreicht wird. Als die beste Lichtquelle muss unter übrigens gleichen Verhältnissen diejenige betrachtet

werden, bei welcher die auf eine Kerzenhelligkeit kommende Wärmestrahlung am geringsten ist. Die Wärmestrahlung einer idealen Lichtquelle sollte verschwindend klein sein. Von diesem Standpunkte aus ist die Farbe des Lichts nicht ohne Bedeutung, da einem Lichte, welches viel rothe Strahlen führt, im Allgemeinen eine hohe, einem Lichte mit überwiegendem Grün und Blau dagegen eine kleine Wärmestrahlung entspricht.

5. Lichtquellen, die einen grossen Glanz besitzen, bei denen also auf die Einheit der leuchtenden Fläche eine grosse Lichtmenge kommt, müssen dem Auge entrückt oder in entsprechender Weise abgeschwächt werden.

6. Ein Zucken der Lichtquellen (eine abwechselnde Zu- und Abnahme der Lichtintensität) ist bei der Beleuchtung von Innenräumen zu vermeiden. Ein gleichmässiges, ruhiges Licht ist überall zu fordern, aber namentlich da absolut nothwendig, wo Arbeiten ausgeführt werden, welche das Auge längere Zeit oder in erhöhtem Maasse in Anspruch nehmen (Schulzimmer, gewisse Werkstätten u. s. w.).

7. Die Gefahren — Vergiftung, Explosion, Feuersgefahr, elektrischer Schlag — welche den Consumenten oder dem Publikum überhaupt durch Installation oder Betrieb von Beleuchtungseinrichtungen drohen könnten, sollen möglichst gering sein.

8. Nicht weniger wichtig und für gewisse Innenräume (namentlich Schulen) noch wichtiger als die Beschaffung einer möglichst grossen Lichtquantität ist eine richtige Vertheilung des Lichts und die Abschwächung der Schattenbildung. Diese Aufgabe kann bei directer Beleuchtung nur unter besonderen Umständen erfüllt werden (wenn jedem Schüler eine, mit abblendendem Lampenschirme versehene Lichtquelle gegeben wird). Am einfachsten und sichersten wird der Zweck erreicht durch Anwendung des indirecten (diffusen) Lichts. Für Schulzimmer ist dies die einzig richtige und allen Anforderungen der Hygiene entsprechende Beleuchtungsart. Sie kann aber auch in Geschäftslocalen, Werkstätten u. dgl. sehr gute Dienste leisten. Die lästige Wärmestrahlung der Lichtquellen wird durch die diffuse Beleuchtung vollkommen beseitigt, weil hierbei die Leuchtkörper hoch über den Köpfen der Anwesenden angebracht werden.

Eine Combination des directen Lichts mit dem indirecten vermittels durchscheinender Milchglasreflectoren ist da, wo die Bedingungen einer lästigen Schattenbildung gegeben sind (d. h. wo geschrieben, gezeichnet wird u. dgl.), nicht räthlich, und sind undurchsichtige Metallschirme als Reflectoren den Milchglasschirmen vorzuziehen.

Das Brennermundstück des Acetylenbrenners von B. Richard und F. Cahen (D. R. P. Nr. 111 762) besteht aus einem gepressten Gemisch von Silicium und Retortengraphit. — Acetylenbeleuchtung. Nach W. Wedding (Verh. Gewerbfl. 1900, 325) waren für 100 Kerzenstunden 140 *l* Acetylen erforderlich. — Acetylenbeleuchtung bespricht L. Körting (J. Gasbel. 1900, 843).

Elektrische Beleuchtung. Zur Herstellung elektrischer Widerstände oder Heizkörper werden nach Angabe der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 109 069) Metalloxyde, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht leiten, wie Eisen-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Chrom-, Zink- und Titanoxyd, oder deren Gemische beliebig geformt und geglüht, so dass sie stark sintern und hierdurch schon bei gewöhnlicher Temperatur leitend werden.

Verfahren zum Vorwärmen von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. Nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 113 775) liegt im Hauptstromkreis der Lampe die Wicklung eines

Elektromagneten *e* (Fig. 27), der nach Einschaltung der Lampe seinen um die Achse *d* drehbaren Anker *c* anzieht und so zwischen der unteren Fassung *a* und der rückwärtigen Verlängerung *l* des Ankers einen Lichtbogen bildet. Letzterer steigt in Folge seines Auftriebs entlang dem Glühkörper *g* nach oben, in dem Maasse, wie dieser leitend wird; schliesslich schlägt der Lichtbogen von dem Stab *l* nach der oberen Fassung *b* über und reisst ab, nachdem der Glühkörper auch an seinem oberen Ende leitend geworden ist.

Selbstthätiger Ausschalter für an die Elektroden des Betriebsstromes (Lichtleitung) angeschlossene elektrische Heizkörper bei Elektrolyt-Glühlicht. Nach R. Adam (D. R. P. Nr. 113 742) drückt entgegen der Wirkung einer Feder *Z* (Fig. 28) die der Wärmewirkung des Glühkörpers *G* ausgesetzte

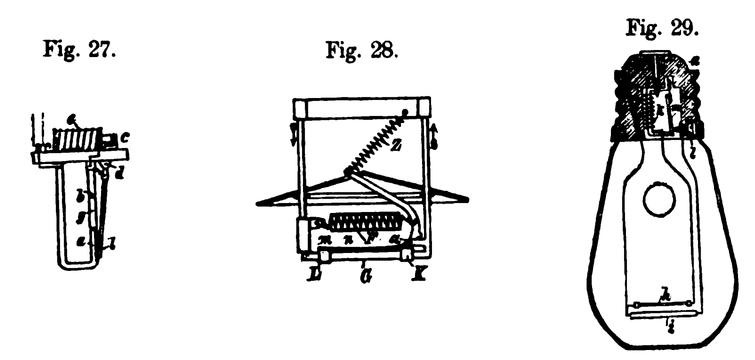


Fig. 27. Fig. 28. Fig. 29.

Feder *F* den bei *a* an der Fassung *K* drehbar angebrachten Heizkörper *n* mit seinem Stromschlussstück *m* gegen die andere Fassung *L*. Wird bei eingeschalteter Lampe in Folge der Wärmewirkung des Heizkörpers *n* und des Glühkörpers *G* die Spannung der Feder *F* geringer, so bringt die in grösserer Entfernung vom Glühkörper angeordnete Feder *Z* den Heizkörper ausser Berührung mit der Fassung *L* und unterbricht somit den Heizstrom bei *m*.

Zum Anregen von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse werden nach W. Böhm (D. R. P. Nr. 113 743) die Glühkörper mit stromleitenden Flüssigkeiten, wie Säuren, Alkalien, Salzlösungen u. dgl. benetzt oder mit entsprechenden festen Stoffen bestrichen. Hierbei können diese Stoffe derart gewählt werden, dass ihre Rückstände zur Regenerirung des Glühkörpers geeignet sind.

Elektrische Lampe mit Nernst'schem Glühkörper. Nach Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 114 241) befindet sich im Lampensockel *a* (Fig. 29) hinter dem Glühkörper *h* geschaltet der Elektromagnet *k*, der den Stromkreis des Heizkörpers *i* zwischen seinem Anker *m* und der Stellschraube *l* unterbricht, sobald der Glühkörper *h* leitend geworden ist, und daher der Elektromagnet *k* erregt wird. Die Anordnung des Unterbrechers im

Sockel soll die Verwendung der Lampe in einer der bisher gebräuchlichen Glühlampenfassungen ermöglichen.

Herstellung elektrischer Glühkörper. Nach H. Zehrlaut (D. R. P. Nr. 114312) werden mit den frisch gefällten Hydroxyden von alkalischen Erden und Erdmetallen umkleidete Kohlefäden oder aus einer Mischung von Kohle und den genannten Hydroxyden hergestellte Glühkörper der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt, und hierdurch die Hydroxyde in die schon mehrfach als Beimischung zu Glühfäden benutzten Oxyde übergeführt.

Zur Herstellung elektrischer Glühfäden für Glühlampen aus Carbiden wird nach W. L. Völker (D. R. P. Nr. 109864) einer gesättigten Lösung der Nitrate von Uran, Thor oder anderen Erdmetallen erhitzte, gesättigte Rohrzuckerlösung in einem solchen Verhältniss zugefügt, dass der Kohlenstoff des Zuckers einen geringen Ueberschuss über diejenige Menge bildet, welche zur Herstellung des Carbides erforderlich ist. Die Flüssigkeit wird eingedampft und der Rückstand unter Luftabschluss bis zur Rothglut erhitzt. Das erhaltene Gemenge von Kohle und Erdmetalloxyd wird im elektrischen Ofen in Carbid umgewandelt. Das gepulverte Carbid wird mit einer klebrigen Mischung durchknetet. Aus der plastischen Masse werden durch Pressen Fäden geformt, die zur Verkohlung des Bindemittels in Graphitkästen gebrannt werden.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 111481 wird eine rohrzuckerhaltige Urannitratlösung verwendet, welche mit Thornitrat behufs Erzielung eines weisseren Lichtes und mit Titannitrat behufs Erhöhung des elektrischen Widerstandes versetzt ist.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 113228 wird das zur Herstellung des Glühfadens verwendete Carbid mittels Mahl- oder Schleifflächen, die aus dem gleichen Carbid hergestellt sind, in einem den Zutritt von Luft bez. Feuchtigkeit ausschliessenden Mittel, z. B. einem flüssigen Kohlenwasserstoff gepulvert.

Herstellung elektrischer Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse. Nach W. Böhm (D. R. P. Nr. 113406) werden möglichst homogene Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse dadurch erhalten, dass geeignete Fasern mit Gemischen von Lösungen oder Breien aus den zur Herstellung der Leiter gewählten Nitraten oder anderen Salzen getränkt und verascht werden. Die erhaltene Masse wird gegebenenfalls unter Beimischung von Wasser oder einem zu diesem Zweck geeigneten Bindemittel in bekannter Weise geformt. Soll die Leuchtmasse fein vertheilte Metalle, z. B. Iridium, enthalten, so können dem Gemisch die betreffenden Metalle in ganz feinen Spänen oder in reducirbaren Verbindungen zugesetzt werden.

Zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Lampen, deren Seele der Hauptsache nach als Stromleiter dient, während die darum befindliche äussere Schicht die Lichtausstrahlung bewirkt, imprägnirt man nach W. Böhm (D. R. P. Nr. 111579) einen in bekannter

Weise durch Kochen mit Schwefelsäure vorbereiteten geeigneten Träger, wie Hanf oder dgl., mit einer durch Verbrennung harter Rinden von Käse erhaltenen Substanz, deren Verbrennungsrückstände bez. deren Gemisch von löslichen und unlöslichen Salzen durch Zusatz einer gewissen Menge concentrirter Borsäurelösung in die geeignete Consistenz gebracht worden sind.

Herstellung von elektrischen Glühkörpern. Nach Pharmaceutisches Institut L. W. Gans (D. R. P. Nr. 108 506 u. 111 480) wird vor Aufbringen des Edelmetallpräparates auf den Glaskörper, anstatt dessen auch ein solcher aus Porzellan oder Metall angewendet werden kann, der letztere mit einem dünnen Ueberzug eines Metalloxydlüsters oder leicht löslichen Flusses durch Auftragen und Einbrennen versehen, so dass zum Lösen des Metallüberzuges nur die zwischen diesem und dem Glaskörper befindliche Schicht weggeätzt zu werden braucht. Die erzeugte dünne Edelmetallhaut wird durch einen säurebeständigen Ueberzug von Collodium, Guttapercha u. dgl. in dem abgelösten Zustande zusammengehalten und vor Zerreissung geschützt.

Verfahren zur Herstellung stabiler Glühkörper aus Kalk. Nach H. Helmecke (D. R. P. Nr. 114 745) sind die Glühkörper für Flammen von höherem Hitzegrad, als ihn der normale Bunsenbrenner besitzt, also z. B. für Wassergas, Acetylengas, Hydropressgas, Luftgas u. s. w. bestimmt. Zu ihrer Herstellung wird als Imprägnirungsflüssigkeit eine Aufschlämmung von Kalkhydrat oder eine Lösung von Kalksalzen benutzt, denen geringe Mengen Alaun oder Borax zugesetzt sind.

Elektrischer Glühkörper. Nach L. de Somzée (D. R. P. Nr. 115 709) werden Glühstäbe oder Fäden aus einem Gemisch von Silicium mit zum Färben des Lichts dienenden seltenen Oxyden (wie Zirkonoxyd, Thoroxyd mit einem sehr kleinen Zusatz von Yttrium-, Cer-, Erbium- oder Didymoxyd) hergestellt. Die Farbe des zu erzeugenden Lichtes lässt sich hierdurch den verschiedenen Anforderungen an die Beleuchtung anpassen.

Elektrische Glühlampe mit einem in einer Hochdruck-Gasatmosphäre glühenden Glühkörper von A. Sinding-Larsen (D. R. P. Nr. 114 438). Das Zerstäuben des Glühfadens bei Glühlampen soll dadurch verhindert werden, dass man den Faden in indifferenten, unter hohem Druck stehenden Gasen oder Dämpfen glühen lässt. Zu diesem Zweck wird ein Quecksilbertropfen in die Lampe eingeschlossen, der durch die Hitze des Glühfadens verdampft wird und die Hochdruckatmosphäre erzeugt.

Zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern werden nach L. W. Gans (D. R. P. Nr. 108 972) aus Kalk, Baryt, Strontian oder Magnesia kleine Cylinder geformt und deren Innenwandungen durch Auftragen von Edelmetallpräparaten oder Lüsterpräparaten von Metallen der Platingruppe und Einbrennen mit einer dünnen Metallschicht überzogen.

Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Licht nach Pat. 104872 (J. 1899, 97). Nach W. Nernst (D. R. P. Nr. 109907) werden in elektrischen Lampen mit solchen Glühkörpern, die die Eigenschaft haben, bei gewöhnlicher Temperatur fast völlig zu isoliren, erhitzt aber gut zu leiten, zwei oder mehr Glühkörper parallel geschaltet, und durch die Heizvorrichtung wird immer nur ein Stift angeregt, wodurch ein nach einander erfolgendes Abbrennen der Glühkörper erzielt wird.

Verfahren zur Regelung der Stromzufuhr für Leuchtkörper aus Leitern zweiter Klasse. Nach Angabe der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 110321) werden die aus einem Material mit möglichst hohem Temperaturcoëfficienten hergestellten Vorschaltwiderstände vor dem Angehen der Leuchtkörper erwärmt.

Die Strahlungsgesetze bilden nach Angabe der Physikalisch-technischen Reichsanstalt (1899) ein Hilfsmittel zur Lösung der Aufgabe, die Temperatur der gebräuchlichen Lichtquellen aus den Strahlungseigenschaften der in ihnen glühenden Stoffe zu erkennen. Man hat für verschiedene Lichtquellen die Temperaturgrenzen gefunden, innerhalb deren die wirkliche Temperatur liegen muss, und zwar beträgt für die

	der höchste Werth	der geringste Werth
elektrische Bogenlampe	4200° abs.	3750° abs.
Auer-Lampe	2450° „	2200° „
Nernst-Lampe	2450° „	2200° „
elektrische Glühlampe	2100° „	1875° „
Kerze	1960° „	1750° „
Argand-Lampe	1900° „	1700° „

Herstellung von rauchschwachen Magnesium-Feuerwerkssätzen. Nach Y. Schwarz (D. R. P. Nr. 111155) werden sehr schnell und rauchschwach abbrennende und hierbei optisch und aktinisch sehr wirksames Licht entwickelnde Feuerwerkssätze erhalten, wenn man feinst gepulvertes metallisches Magnesium mit wasserfreiem schwefelsauren Kalk, mit schwefelsaurem Strontian, mit schwefelsaurem Baryt oder mit wasserfreier schwefelsaurer Magnesia oder (an Stelle der letzteren) mit geglühtem Kieserit mischt, und zwar am besten im Verhältniss von 4 Th. Magnesium zu 5 Th. eines oder einer Mischung mehrerer der genannten Sulfate, sämmtlich im Zustande feinsten Pulvers.

Blitzlichtlampe von M. Steckel (D. R. P. Nr. 112418 und 113728), — A. Weiss (D. R. P. Nr. 111953).

Apparat zur Erzeugung von Blitzlicht zu photographischen Zwecken durch elektrische Schmelzung von Metalldrähten von

J. Courtier (D. R. P. Nr. 113 167) ist dadurch gekennzeichnet, dass die auf geeignete Weise mechanisch absatzweise oder continuirlich zugeführten Drähte im geeigneten Augenblick den Stromschluss herstellen und dabei zur Verbrennung gelangen.

Heizgas.

Erzeugung von Wassergas aus bituminöser Kohle. E. Fleischer (D. R. P. Nr. 115 665) verwendet die bekannten Zwillingsgeneratoren in der an sich auch bekannten Weise, dass man den einströmenden Dampf in dem einen Generator hochsteigen lässt, ihn bez. die Zersetzungsproducte dann mit den dort gebildeten Gasen in den anderen überführt und in diesem abwärts streichen lässt, und unter dem Rost das entstandene Wassergas abzieht. Wenn man bei dieser Betriebsweise jedesmal vor der Gasperiode auf den Generator, in welchen der Dampf zuerst eingeblasen wird, also den Einströmungsgenerator, die Kohle aufschüttet, so streichen durch dieselbe während der ganzen Gasperiode die heissen Gase durch und bewirken eine lebhafte Destillation. Diese wird im Besonderen auch dadurch begünstigt, dass bei dem Verfahren nach Pat. 105 511 (J. 1899, 106)[1] die ganze Generatorerhitzung gleichmässiger ist, dass also in den oberen Schichten eine grössere Hitze als bei anderen Generatoren herrscht, welche unmittelbar durch Berührung und Strahlung auf die frische Kohle wirkt. Es hat sich gezeigt, dass diese Destillation während einer einzigen Gasperiode schon genügend ist, um den Kohlen die Backfähigkeit zu nehmen. Freilich werden in den meisten Fällen die destillirbaren Bestandtheile nicht vollständig abgetrieben sein. Eine vollständige Destillation ist aber auch nicht nothwendig, um die erwähnten Uebelstände zu vermeiden. Bei der darauf folgenden Aufblasperiode findet natürlich eine weitere Destillation statt, deren Producte mit den Abgasen entweichen, was aber bei der kurzen Dauer dieser Periode von geringer Bedeutung ist. — Die Destillationserzeugnisse während der Gasperiode gehen mit dem gebildeten Wassergas in bekannter Weise durch den zweiten Generator durch und werden dort in beständige Gase zersetzt. Unter Umständen findet auch eine weitere Einwirkung unzersetzter Dampfreste in diesem Generator statt.

Wassergasapparat mit hydraulischen Wechslern. Nach Angabe der Société internationale du gaz d'eau brevets Strache (D. R. P. Nr. 114 289) steht das Rohr *a* (Fig. 30 u. 31 S. 80) mit dem Generator, das Rohr *c* mit der Windleitung und das Rohr *b* mit der Gasableitung in Verbindung. Am oberen Ende sind diese Rohre mit Tassen $t^1 t^2 t^3$, welche mit einer Flüssigkeit (Quecksilber) gefüllt werden, versehen. Die Verbindung des Rohres *a* mit dem Rohre *b* bez. *c* wird durch ein U-förmiges Rohr *K* hergestellt, dessen Schenkel in die mit der Sperrflüssigkeit gefüllten Tassen der betreffenden Rohre tauchen, wo-

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 236.

durch ein gasdichter Abschluss erzielt wird. — In der Zeichnung ist beispielsweise das zum Generator führende Rohr *a* mit dem Gasableitungsrohr *b* verbunden dargestellt. Soll nun nach Schluss des Gasens umgeschaltet werden, so wird das Verbindungsrohr *K* gehoben, bis die Verbindung desselben mit der Tasse des Rohres *b* gelöst ist. In diesem Zeitpunkt communicirt der Innenraum des Verbindungsrohres *K* mit der äusseren Luft und das in der Umschaltvorrichtung enthaltene Gas entzündet sich an der beständig brennenden Zündflamme *z*, sämmtliche Hohlräume der Umschaltvorrichtung mit Verbrennungsgasen (Kohlensäure, Wasserdampf, Stickstoff) anfüllend. Das Verbindungsrohr *K* wird nun um seine in entsprechenden Führungen gelagerte Achse *A* gedreht und in die Tasse des Stutzens *c* eingesenkt, wodurch es den Generator mit der Windleitung verbindet. Wird nun Luft eingeblasen, so ist dieselbe von dem im Generator befindlichen Gas durch eine Schicht von Verbrennungsgasen getrennt, es gelangen erst die Verbrennungsgase, dann erst die Luft in den Generator, und dadurch wird jede explosionsfähige Mischung von Gas und Luft vermieden. Ein Uebertritt von Gas in die Windleitung oder umgekehrt ist vollständig ausgeschlossen, da die Rohre getrennt von einander angeordnet sind und niemals mit einander in Verbindung treten.

Fig. 30.

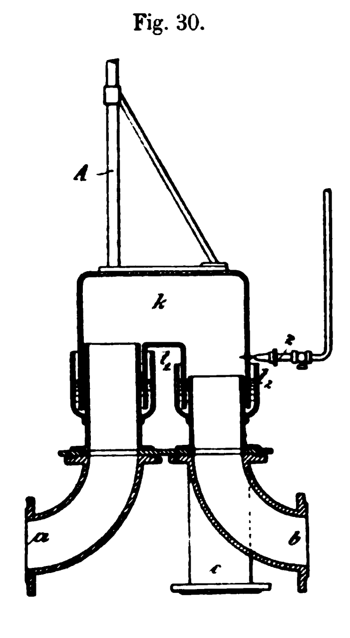
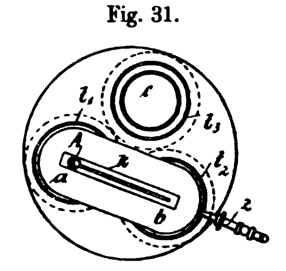


Fig. 31.



Enteisenung von Wassergas durch Oxydation. Nach E. Goldschmid (D. R. P. Nr. 114426) haben Versuche ergeben, dass es zur Befreiung des Wassergases von den in ihm enthaltenen Eisenkohlenoxydverbindungen genügt, wenn man das Gas eine Schicht eines geeigneten trockenen, am besten mit porösen Stoffen gemischten Oxydationsmittels durchströmen lässt. Insbesondere sind es übermangansaure Salze, die, in trockener Form angewendet, die Eisenkohlenoxydverbindungen des Wassergases rasch vollständig unschädlich machen. Aehnlich wirken auch chromsaure Salze oder oxydische Eisensalze, Eisenchlorid

u. dgl. Eine oder mehrere mit den Oxydationsmitteln, vorzugsweise übermangansaurem Kali oder saurem chromsaurem Kali, oder auch Eisenoxydsalzen bez. Eisenchlorid gefüllte Patronen werden zweckmässig direct vor oder unmittelbar hinter der Gasuhr in das Leitungsnetz eingeschaltet, so dass das aus der Gasuhr ein- bez. austretende Wassergas dieselben durchströmen muss. Um dem Oxydationsmittel grössere Wirkungsfläche zu geben, ist es vortheilhaft, dasselbe mit einem geeigneten porösen Material, wie z. B. Kieselguhr und Bimsstein, zu mischen bez. das poröse Material mit einer Lösung des Oxydationsmittels zu tränken und dann zu trocknen. Die Füllung der Patrone mit dem Oxydationsmittel und die Einschaltung derselben in das Leitungsnetz geschieht in üblicher Weise. Es ist ersichtlich, dass bei dieser Ausführungsform der Gefahr der Wiederbildung der Eisenkohlenoxydverbindungen im Leitungsnetz nach vorausgegangener Reinigung des Gases in der Centrale vorgebeugt wird.

Ununterbrochene Erzeugung von Wassergas. Um nach E. F. H. Clauss (D. R. P. Nr. 112 342) die ununterbrochene Erzeugung von Wassergas, freilich auf Kosten der Reinheit, billiger als nach dem Verfahren des Hauptpatentes (J. 1899, 103) herbeizuführen, soll die von aussen her in Glut gehaltene Fläche der Zersetzungskammer lediglich die Entzündung des eingeführten Kohlenstoffes bewirken, während die zur Zersetzung des Wasserdampfes erforderliche Wärmemenge in der Zersetzungskammer selbst durch Einführung von Luft, Sauerstoff oder Sauerstoff abgebenden Körpern, z. B. Baryumsuperoxyd, in die Zersetzungskammer und Verbrennung eines Theiles des Kohlenstoffes erzeugt wird.

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 113 213 wird das Verfahren dahin abgeändert, dass an Stelle eines Gemisches aus Wasserdampf und kohlenstoffhaltigem Staub ein solches aus Wasserdampf und flüssigem Kohlenwasserstoff in eine geschlossene Zersetzungskammer eingeführt wird.

Das Verfahren zur Erzeugung stickstoffarmer Heizgase aus kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen, bei dem die erzeugten Gase mehrmals über den Koks und den kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoff geleitet werden, ist nach E. Blass (D. R. P. Nr. 108 336) dadurch gekennzeichnet, dass zum Umtrieb der Gase ein Ventilator benutzt wird, so dass auch nach dem Abstellen des Wasserdampfes eine weitere Circulation der Gase aufrecht erhalten werden kann. Man kann so den gesammten für das Verfahren erforderlichen Koks durch Verkokung des frischen Brennmaterials erzeugen unter gleichzeitiger Gewinnung bez. Ueberführung der Destillationsproducte in Wassergas oder Mischgas. Will man noch Theer und Ammoniak gewinnen, so wird das mit den Erzeugnissen der Destillation beladene Gas durch einen Theer- und Ammoniakabscheider geführt, ehe es mit Wasserdampf gemischt oder für sich durch die glühende Kokssäule getrieben bez. zur Verbrauchsstelle abgeführt wird.

Erzeugung von Wassergas. Um nach Gesellschaft für Linde's Eismaschinen (D. R. P. Nr. 108 158) in continuirlichem Betriebe in einzelnen schachtförmigen Generatoren ein stickstoffarmes oder stickstofffreies Wassergas zu erzeugen, wird dem zu vergasenden Material im Generator sauerstoffreiche, von ihrem Stickstoffgehalt mehr oder weniger befreite Verbrennungsluft und überhitzter Wasserdampf gleichzeitig zugeführt und so Kohlenoxyd- und Wasserstoffgas gebildet. Die Verbrennungstemperatur, welche durch den sauerstoffreichen Wind in dem Vergasungsraum der aus der Retorte herabsinkenden Koks erzeugt wird, stellt sich dabei so hoch, dass die sofortige Beimischung des wärmeverzehrenden Wasserdampfes im Gestell zulässig, ja nothwendig wird. Die Höhe der trotzdem erzeugten Temperatur gestattet noch weitere besondere Wasserdampfzuführung auch in die über dem Gestell gelegene Rast, was der Haltbarkeit der feuerfesten Ausmauerung des Vergaserraumes sehr dienlich ist.

Herstellung eines Leuchtgases aus Methan enthaltendem Wassergas und Acetylen. Nach V. B. Lewes (D. R. P. Nr. 111 000) ist es bisher nicht gelungen, eine wesentliche Erhöhung der geringen Leuchtkraft des Wassergases durch Zusatz von 10, sogar 20 Proc. Acetylen herbeizuführen. Versuche ergaben nun, dass ein Zusatz von Methan zum Wassergasacetylengemisch ein vorzügliches Leuchtgas liefert. Die Herstellung eines solchen Gases erfolgt am besten derart, dass bei der Erzeugung des Wassergases gleichzeitig mit dem Wasserdampf schwere Kohlenwasserstoffe, z. B. Theer eingeblasen werden; hierdurch entsteht ein Gas, das ungefähr 30 Proc. Methan enthalten kann. Alsdann wird das feuchte Gasgemisch durch Calciumcarbid geleitet, wobei nöthigenfalls der Acetylengehalt durch eine Zersetzung des Carbids durch Wasser gesteigert werden kann.

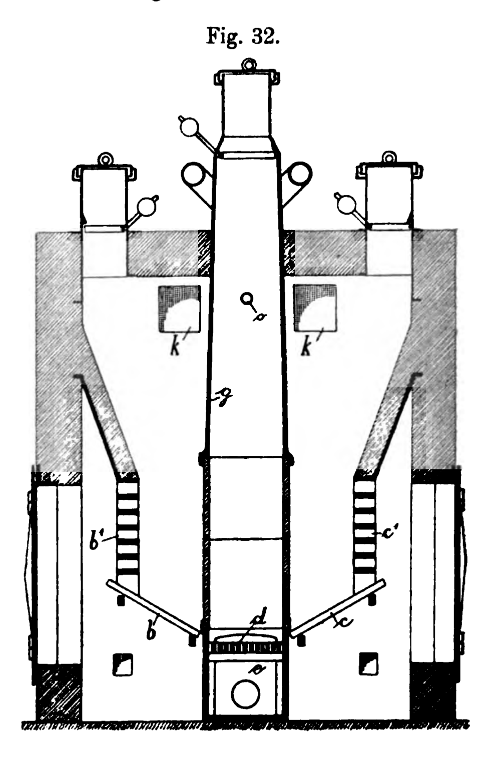
Zur ununterbrochenen Erzeugung eines Heizgases aus bituminöser Kohle verbindet die Gasmotorenfabrik Deutz (D. R. P. Nr. 104 577) zwei Generatoren [1]).

Gaserzeuger von E. Schmatolla (D. R. P. Nr. 110 993, 114 908 u. 115 824). Die Neuerung besteht im Wesentlichen darin, dass der Gasfang *g* (Fig. 32) für das Wassergas bis zum Roste des Kastens *e* herabgeführt, mithin dieser Theil zu einer Glühröhre ausgebildet ist. Zwischen dem eisernen Gasfang *g* und dem zweckmässig ebenfalls aus Eisen hergestellten Untertheile *e* sind Platten bez. Ringe aus feuerfestem Stoff eingeschaltet. Um in dem auf diese Weise hergestellten, zur Gewinnung von Wassergas dienenden Mittelschacht eine möglichst hohe, glühende Schicht zu erzielen, sind die Treppenroste c^1 und b^1 nahezu parallel seinen Wandungen hoch geführt. Dabei ist der Abstand zwischen den Treppenrosten c^1 und b^1 und dem Mittelschacht so bemessen, dass der letztere stark erhitzt wird. Der Wasserdampf kann von unten durch den Mitteltheil *e* eingeführt werden. — Man kann

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 265.

jedoch auch so arbeiten, dass man den Wasserdampf oberhalb oder in der Mitte des Wassergasschachtes beispielsweise bei *o* einleitet und nach unten hin saugt, während man das Luftgas am oberen Ende durch die Oeffnungen *k* absaugt. In diesem Falle wird jedoch der untere Kasten *e* ebenfalls aus feuerfestem Stoff hergestellt werden müssen. Bei einem derartigen Arbeitsvorgange geschieht die Wasserzersetzung bez. Wassergasbildung von oben nach unten steigernd, und es findet ein Abschrecken des Feuers in der Gegend des Rostes durch Dämpfe nicht statt.

Fig. 32.



Erzeugung von Heizgasen nach Underfeed Stokes Comp. (D. R. P. Nr. 115105). Ein Heizgaserzeuger *a* (Fig. 33 u. 34 S. 84) ist mit den gewöhnlichen Fülltrichtern *b* und mit dem Schornstein *c* versehen; ausserdem besitzt er jedoch noch Vorrichtungen, durch welche die frische Kohle unterhalb der Luftzuführung in den Ofen eingeführt wird. Diese Vorrichtung besteht nach Fig. 34 aus einem Trichter *d* und einer Schraube *e*, deren Gehäuse durch einen Luftmantel umgeben ist; die Luft tritt aus den Oeffnungen *g* und *h* des Mantels aus, so dass, wenn der Brennstoff in dem Behälter *i* ansteigt, die von oben wirkende Hitze die Entwickelung von Gasen und die Verdampfung der in der Kohle enthaltenen Feuchtigkeit bewirkt. Die sich hier entwickelnden Gase steigen dann durch den glühenden Koks in die Höhe und verwandeln sich in Wasserstoff und Kohlenoxydgas; die flüchtigen Kohlenwasserstoffe werden in gleicher Weise umgewandelt. Die Kohlenwasserstoffe werden in der Zone *j* aus der Kohle destillirt, in welcher Verbrennungsluft mit freiem Sauerstoff gegenwärtig ist; in Folge dessen werden sie umgewandelt und bilden Kohlensäure. Die Kohlensäure geht durch den glühenden Koks *k* in die Höhe und wird ebenfalls in Kohlenoxyd umgewandelt, so dass schliesslich fast nur Kohlenoxyd und Wasserstoff ausser Stickstoff aus dem Schornstein *c* entweichen. Bei grösseren Heizgas-

erzeugern ist es manchmal wünschenswerth, noch die Luftzuführung etwas zu verstärken, und zu diesem Zweck werden besondere Luft- oder Luft- und Dampfeinlässe *l* und *m* an den Seiten angeordnet, so dass der

Fig. 33.

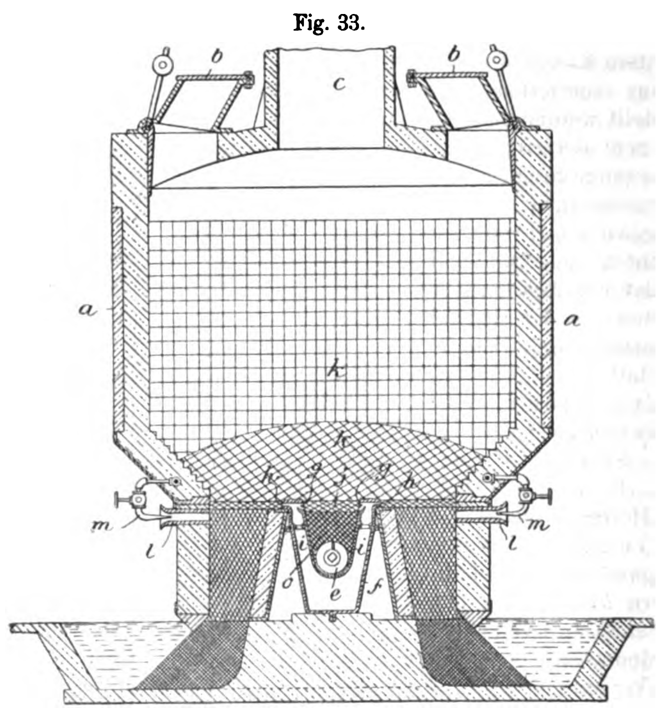
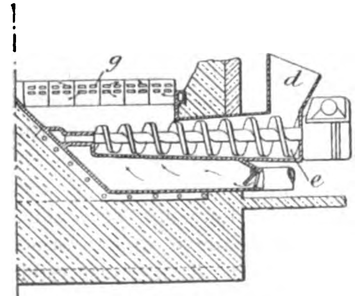


Fig. 34.



frische, aus dem Behälter *i* kommende Brennstoff nicht allein beim Ueberfliessen aus dem Behälter auf die aus den Oeffnungen *h* kommende Luft trifft, sondern dass auch von der anderen Seite her Luft und Dampf eingeführt wird, aus welchem Gemisch der Sauerstoff entnommen wird. Der verbrannte Koks geht in einen Aschenkasten mit Wasserabschluss herab.

Mischgas. Das Verfahren von M. Taylor (D. R. P. Nr. 114105) zur Regelung des Luft- und Dampfgemisches, welches in einem durch Ansaugen wirkenden Gaserzeuger zersetzt werden soll, besteht darin, dass der Dampf durch ein im Innern des Luftzuführungsrohres concentrisch angeordnetes Rohr in der Weise zugeführt wird, dass die Bewegungsrichtungen der beiden Gasströme entgegengesetzt sind.

Beim Gaserzeuger von J. Reuleaux (D. R. P. Nr. 114536) erfolgt die Einführung der mit Dampf gemischten Gebläseluft in der Weise, dass sie zuerst in einen ringförmigen Kasten geleitet wird, dessen unterer Ansatz in die Brennstoffrückstände reichende, unten offene, der Feuerwirkung ausgesetzte Windvertheilungsarme hat. Verunreinigungen der Gebläseluft durch Brennstofftheile fallen auf die unten liegenden Brennstoffrückstände und können mit letzteren entfernt werden.

Reinigungsapparat für Heizgas von A. E. Kiderlen (D. R. P. Nr. 114 753) besteht aus der Verbindung eines Koks- oder Kohlenscrubbers mit einem Sägespänescrubber, die beide in solcher Weise miteinander verbunden sind, dass das Gas zuerst den Koks- oder Kohlenscrubber in aufsteigender Richtung und dann den Sägespänescrubber in absteigender Richtung durchströmt. Dieser zweite Scrubber befindet sich oberhalb des ersten, und zwischen beiden ist ein Wasserverschluss eingeschaltet, der das in dem oberen Scrubber noch aufgefangene Waschwasser in den unteren zurückleitet, so dass dieses dem wieder aufsteigenden Gase entgegenfliesst und auf diesem Wege noch mit zur Reinigung des letzteren beiträgt.

Zur Erzeugung von Heizgas wird nach J. E. T. Woods (D. R. P. Nr. 112 191) eine Reihe mit einander verbundener Retorten mit Eisenoxydhydrat beschickt und auf 600° erhitzt. Dann werden Petroleumdämpfe hindurchgetrieben, wodurch das Eisenoxyd reducirt wird. Das aus der letzten Retorte entweichende Kohlenoxydgas wird in einen Behälter geleitet. Nunmehr lässt man Wasserdampf durch die Retorten bei gleicher Temperatur strömen. Hierdurch bildet sich Wasserstoff neben Kohlenwasserstoffen, während das Eisen wieder in Oxyd verwandelt wird. Das Gemisch dieser Gase mit dem vorher erhaltenen Kohlenoxydgas gibt beim Verbrennen sehr hohe Temperaturen.

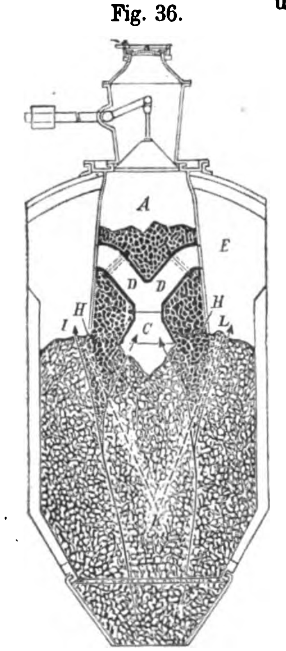
Herstellung eines aus Wasserstoff und Methan bestehenden Heiz- und Kraftgases. R. Escales (D. R. P. Nr. 116 247) meint, man könne durch einfache Zersetzung von Wasser durch ein Gemisch aus metallischem Aluminium mit Aluminiumcarbid bei mässiger Wärme ein Gas herstellen, welches die Hauptbestandtheile des Steinkohlengases, nämlich Wasserstoff und Methan, enthält. Hierbei habe man es ganz in der Hand, durch Aenderungen in dem Mengenverhältniss zwischen Metall und Carbid auch das Mengenverhältniss zwischen Wasserstoff und Methan zu ändern und zu regeln. Nach dem Zusatz Nr. 116 727 kann diese Entwickelung von Wasserstoff auch in der Weise erfolgen, dass man das Aluminium durch andere, mit verdünnten Säuren Wasserstoff liefernde Metalle, wie Eisen, Zink und dgl., ersetzt und das Gemenge dieser Metalle mit Aluminiumcarbid mit Hilfe verdünnter Säuren, z. B. verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, behandelt. (Ueber die Gestehungskosten dieses Gases werden vom „Erfinder“ leider keine Angaben gemacht.)

Generator. Nach J. Hudler (D. R. P. Nr. 107 751) zieht sich in der Höhe über dem Rost *r* (Fig. 35), wo die Schlackenabscheidung

stattfindet, rings um den Rost ein Hohlraum *a*, in welchem sich der Brennstoff von der Kante *b* aus böscht, ohne die Seitenwände zu berühren, während der Rost so bemessen ist, dass die äussersten Umfassungslinien desselben innerhalb der Projection der Böschungskanten liegen. Ferner ist in der Rostebene eine Platte *e* mit einer Klappe *f* angebracht, welche den unmittelbaren Luftzutritt zu der nach der Thür *t* hin gelegenen Böschungskante *b* von unten her verhindert. Die zwischen dem Wasserbecken *w* und dem Rost *r* eintretende Luft kann nur durch die Rostspalten nach oben gelangen; die Verbrennung findet daher nur auf dem Rost statt, so dass die Böschungskanten *b* der unmittelbaren Verbrennung nicht ausgesetzt sind. — Nach dem Zusatzpat. Nr. 112 122 fallen Platte *e* und Klappe *f* fort.

Fig. 35.

Fig. 36.

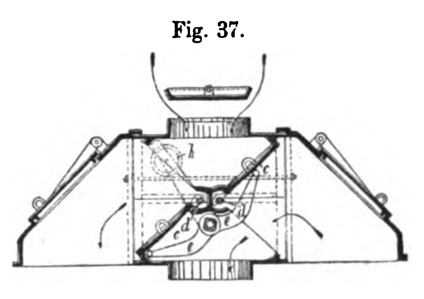


Gaserzeuger. Nach Ch. Humfrey (D. R. P. Nr. 106 764) ist in dem Füllrumpf *A* (Fig. 36) des Gaserzeugers eine Anzahl Röhren *D* angebracht, welche mit ihrer umgekehrt glocken- bez. trichterförmigen Oeffnung *C* in das unter dem Füllrumpf befindliche Brennmaterial eintreten und die Gase aus dem sonst nahezu todten Raum unter dem Füllrumpf abziehen und in die Gaskammer bez. das Gasaustrittsrohr des Gaserzeugers leiten. Der sonst für den Gasabzug vollkommen geschlossene Füllrumpf erhält also Abzugskanäle, welche das in denselben eintretende, sonst beim Oeffnen des Füllventils nutzlos entweichende Gas abziehen und ausserdem, sowie durch Zuführung von Verbrennungsluft durch diesen Theil des Brennmaterials den grössten Theil des überhaupt in dem Apparat enthaltenen Brennmaterials für die Gaserzeugung nutzbar machen. Würden die Röhren *D* nicht angebracht sein, so würde der ganze von der strichpunktirten Linie *JKL* begrenzte Theil des Brennmaterials nicht zum Glühen gerathen, also für die Gaserzeugung todt sein und höchstens nach Art einer Retorte etwas Kohlengas erzeugen, während hier nur der schmale ringförmige, im Querschnitt dreieckige Raum *H* unterhalb des Rumpfes *A* für die Gaserzeugung nicht zur Wirkung gelangt, weil die Luft leicht direct in den Raum *E* oder die Glocke *C* gelangen kann.

Selbstthätige Regelung des Secundärlufteinlasses bei Generator- und sonstigen Feuerungen. Nach A. Beuthner (D. R. P. Nr. 107 540) soll die Einströmung der Secundärluft von dem Zuge der Primärluft in solcher Weise abhängig gemacht werden, dass die Secundärluftmenge stets im richtigen Verhältniss zur Primärluftmenge steht. Zu diesem Zweck sind die Primär- und Secundärlufteinlässe durch zwangläufig verbundene Klappen abgedeckt, welche derart leicht beweglich angeordnet und in ihren Massen ausgeglichen sind, dass sie gleichzeitig, dem Zuge des Ofens entsprechend, von diesem selbst im öffnenden bez. schliessenden Sinne bewegt werden.

Umsteuerventil für Gase. Nach C. Wicke (D. R. P. Nr. 107 541) sind zwei lose, während des Betriebes auswechselbare, um die festen Achsen *d* (Fig. 37) mit Klauen fassende Klappen *c* der Wirkung eines mit Gegengewicht *h* versehenen Doppelhebels *e* derart unterworfen, dass die jeweilig den oberen Weg absperrende Klappe *c* dies unter dem Druck des Gegengewichtes *h* des Doppelhebels *e* thut, während die jeweilig den unteren Weg absperrende Klappe *c* nur mit ihrem Eigengewicht absperrend wirkt. — Umsteuerungsventil für Gase von S. Forter (D. R. P. Nr. 105 064).

Fig. 37.



Gaserzeuger. Nach P. Freygang (D. R. P. Nr. 105 148 u. 105 149) sind seitlich zwischen Rost- und Füllvorrichtung Kanäle angebracht. Durch einen beliebigen oder mehrere beliebige derselben werden die Betriebsgase eingeführt und durch den anderen übrig bleibenden oder die anderen übrig bleibenden die erzeugten Brenngase abgeführt, und zwar in einer solchen Höhe, dass bei der umkehrbaren Stromrichtung der Gase weder die Füllvorrichtung noch der Rost von der Hauptflamme getroffen wird.

Gaserzeuger mit abnehmbarem Untertheil von M. Taylor (D. R. P. Nr. 105 353). Unter dem nach innen abgesetzten Metallmantel *a* (Fig. 38 S. 88) wird ein ringförmiger, mit Löchern *b* versehener, das auswechselbare Scharmottefutter *n* tragender Metallbehälter *c*, welcher mit Mantel *a* einen Ringraum *e* bildet, durch Stangen *g* gehalten. Dieser Ringraum *e* wird als Ueberhitzer für das durch die Löcher *b* in den Gaserzeuger zu führende Luft- und Dampfgemisch benutzt. Die mit den Stangen *g* fest verbundene und die feuerfeste Decke *h* tragende Metallplatte *k* wird durch die Winkelhebel *i* und die Pressschräuben *f* in ihrer Lage festgehalten. Durch Lösung der Schrauben *f* wird die Platte *k* und damit der das Scharmottefutter *n* tragende Metallring *c* frei, so dass dann die Auswechselung des dem Feuer am meisten ausgesetzten Scharmottefutters *n* erfolgen kann.

Die Generatorfeuerungsanlagen, bei denen an der Unterseite des Verbrennungsraumes sowohl die Heizgase zusammen mit der secundären Verbrennungsluft eingeführt als auch die Verbrennungsgase abgeführt werden, werden nach A. Klönne (D. R. P. Nr. 105 245) im Gegensatz zu bekannten Einrichtungen ohne Führungswände für die Heizgase gebaut. Auf diese Weise entsteht ein freier Umlauf der ausschliesslich durch ihren Auftrieb hochsteigenden heissen, und der ausschliesslich durch ihre Schwere niederfallenden abgekühlten Gase ohne räumliche Trennung derselben.

Gaserzeuger. Nach A. Kitson (D. R. P. Nr. 108 183, 108 950 u. 109 777) wird der in die Kanäle p, q (Fig. 39) eingebrachte Brenn-

Fig. 38.

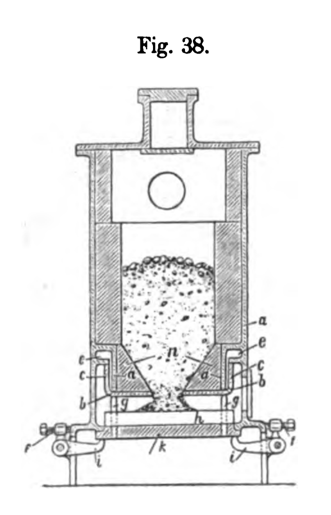
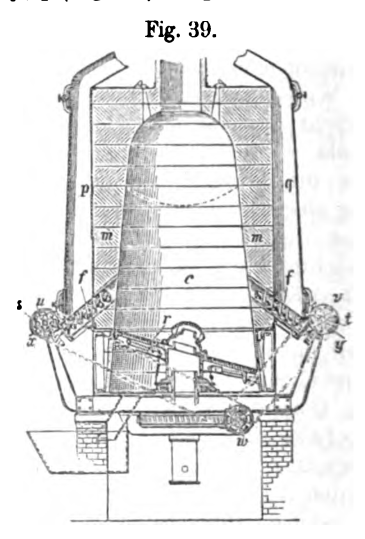


Fig. 39.



stoff durch die schräg nach oben gerichteten Förderschnecken f von unten über dem sich drehenden Rost r unmittelbar in die heisseste Zone des Verbrennungsraumes c eingeführt zu dem Zweck, eine möglichst lebhafte Bewegung des Brennstoffes und eine schnelle Gasentwickelung herbeizuführen. Die zweckmässig einander gegenüber liegenden Schnecken f werden durch von der Hauptwelle w aus gedrehte Räder s, t unter Vermittelung entgegengesetzt gerichteter Klinken u, v und Sperrräder x, y angetrieben, derart, dass bei abwechselnder Rechts- und Linksdrehung der Hauptwelle w die eine oder andere Förderschnecke wirkt.

Verfahren zur Herstellung eines kohlenoxydfreien Heizgases aus Müll- und Abfall-Stoffen. Nach E. Pilous und Ottermann & Cp. (D. R. P. Nr. 109 547) werden Müll, Kehricht und andere kohlenstoffarme eisenhaltige Materialien in freiliegenden eisernen Retorten möglichst schnell auf 800 bis 1000° erhitzt. Das erzeugte Gas wird nicht sofort abgeleitet, sondern nochmals über das heisse Material bez. den heissen Rückstand der Destillation geleitet. Hierdurch

werden die zunächst gebildeten schweren Kohlenwasserstoffe und Theerdämpfe in leichtere Kohlenwasserstoffe zersetzt. Gleichzeitig wird etwa gebildeter Schwefelwasserstoff zersetzt und die vorhandene Kohle bei der Umsetzung von Wasserdampf in Wassergas ausgenutzt. Das gebildete Kohlenoxyd diffundirt — angeblich — durch die erhitzten Wände der Retorten und verbrennt; es entsteht so ein Gas, welches 20 bis 30 Proc. Methan, 40 bis 50 Proc. Wasserstoff und nur etwa 5 Proc. Kohlensäure enthält, während Kohlenoxyd entweder vollständig fehlt oder nur in Spuren vorhanden ist. (Kaum glaublich.)

Zur Herstellung von Heizgas und Leuchtgas wird nach Piatti & Cp. (D. R. P. Nr. 109 711) das früher (J. 1898, 106) vorgeschlagene Colophonium durch Asphalt u. dgl. ersetzt (?).

Generatorfeuerung von H. Heidemann (D. R. P. Nr. 115 863) ist dadurch gekennzeichnet, dass vor den Ausströmungsöffnungen für Gas und Luft ein Steg quer vorgelagert ist, so dass eine ausgiebige Kreuzung des Gas- und Luftstromes bewirkt und ein Zurückschlagen der Flamme verhindert wird.

Luftvorwärmer für Generatoren von G. Horn (D. R. P. Nr. 108 099) bestehen aus nach Art von Feder und Nuth ineinander greifenden Hohlkästen, deren Decke *a* (Fig. 40) und Boden *b* derart durch Streben *c* miteinander verbunden sind, dass ein gitterträgerartiges System entsteht, durch welches eine Entlastung von Decke und Boden herbeigeführt und damit die Gefahr der Rissebildung herabgemindert wird. Diese mit frischer Luft gespeisten Kästen werden in die von den Abgasen durchzogenen Räume angebracht. — Gasfeuerung mit Röhrenvorwärmern von Krottnaurer (D. R. P. Nr. 112 157). — Gasfeuerung von R. Dralle (D. R. P. Nr. 108 184 u. 112 802).

Fig. 40.

Schmelzofenanlage mit Gaserzeugern von J. Terény (D. R. P. Nr. 114 514).

Generatorfüllfeuerung von G. Horn (D. R. P. Nr. 109 179).

Regenerativgasofen mit Wechsel der Flammrichtung. Nach Angabe der Actiengesellschaft für Glasindustrie vormals Fr. Siemens (D. R. P. Nr. 114 531) ist die Vergasungsanlage aus z. B. 5 Einzelvergasern *P* (Fig. 41 u. 42 S. 90) in der Art zusammengesetzt, dass dieselben in einer Reihe parallel zur hinteren Langseite des Arbeitsraumes F^1 F^2 unter Zwischenschaltung zweier Kanäle angeordnet sind. Der untere Kanal *A* ist mit den Räumen unterhalb der Roste der 5 Vergaser durch Oeffnungen verbunden, welche durch Ventile oder Schieber *a* abstellbar bez. regelbar gemacht sind; der obere Kanal *B* ist mit den oberen Enden der Vergasungsräume durch Oeffnungen verbunden, welche ebenfalls vermittels Schieber oder Ventile *b* abstellbar bez. regelbar sind. An seinen Enden steht der Kanal *A* durch Züge r^1 r^2 in Verbindung mit den Wärmespeichern R^1 R^2, und ist für jeden der beiden Züge eine

Strahldüse r^3 r^4 so vorgesehen, dass die Einströmung von Verbrennungsgasen und heisser Luft aus R^1 R^2 in den Kanal A veranlasst werden kann. p sind Strahldüsen zum Einlass von Luft unter die Vergaserroste.

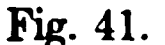


Fig. 41.

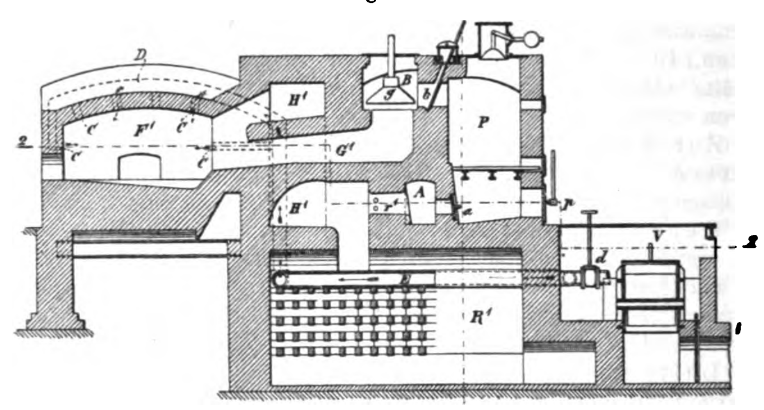
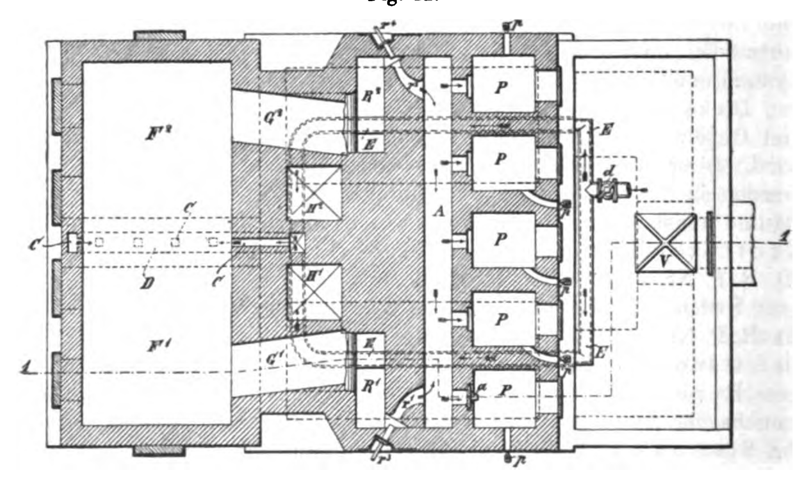


Fig. 42.



— Der obere Kanal B steht an den Enden durch eine, je mit Ventil g versehene Oeffnung in Verbindung mit den beiden in den Arbeitsraum F^1 F^2 einmündenden Gaszügen G^1 G^2. Andererseits steht der Arbeitsraum F^1 F^2 durch die beiden Züge H^1 H^2 in Verbindung mit den Wärmespeichern R^1 R^2, die in üblicher Weise durch mit Ventilen oder Schiebern V versehene Kanäle mit der äusseren Luft oder mit einem Schornstein in Verbindung gesetzt werden können. — In die Vergaser P wird unterhalb der Roste vermittels der Strahldüsen p Luft oder ein Gemisch von Luft mit dem Wärmespeicher R^2 entnommenen und auch

mit heisser Luft aus dem Wärmespeicher R^1 gemischten Verbrennungserzeugnissen eingelassen; das erzeugte Gas tritt in den Sammelkanal B und aus diesem in den Zug G^1 (dessen Ventil g abgehoben gedacht ist) und gelangt in den Arbeitsraum $F^1 F^2$. Gleichzeitig tritt durch das Ventil V Luft in den Wärmespeicher R^1, der sie heiss durch den Zug H^1 in den Arbeitsraum $F^1 F^2$, und zwar mit Einlass oberhalb des Gasstromes entlässt; beide Ströme vermischen sich, das Gas verbrennt, die Flamme und die Verbrennungserzeugnisse durchziehen den Raum $F^1 F^2$, aus welchem letztere durch den Kanal H^2 und den Wärmespeicher R^2 nach dem Schornstein strömen. Ist der Wärmespeicher R^1 kalt und der Wärmespeicher R^2 heiss geworden, so wechselt man vermittels der Ventile V und g die Verbindungen, so dass nunmehr dem Arbeitsraum $F^1 F^2$ die Luft durch den Wärmespeicher R^2 und den Zug H^2, das Gas durch den Zug G^2 zuströmt, während die Verbrennungserzeugnisse durch den Zug H^1 und den Wärmespeicher R^1 dem Schornsteine zuströmen. — Wird es nun erforderlich, einen der Vergaser zu reinigen oder auszubessern, so schaltet man ihn aus durch Schluss seiner Schieber a und b, wie für den ersten Vergaser der Reihe angenommen ist; indem so nur ein verhältnissmässig geringer Theil der Vergasungsanlage abgestellt wird, ist die nöthige Mehrbelastung des in Thätigkeit verbleibenden Theiles eine entsprechend geringe und kann dieselbe um so leichter ohne Störung vorgenommen werden, als sie sich auf eine Anzahl von Einzelvergasern vertheilt.

Theorie des Wassergasprocesses [1]) besprechen H. Strache und R. Jahoda (J. Gasbel. 1900, 708 u. 957) auf Grund von Versuchen auf dem Gaswerk Pettau. Der hauptsächlichste Wärmeverlust beim Warmblasen ist neben der Bildung von Kohlenoxyd in dem mit hoher Temperatur abziehenden Generatorgas zu suchen; wenn dasselbe jedoch vor seinem Abzug in den Schornstein einen Regenerator durchzieht, worin ausserdem das gebildete Kohlenoxyd durch Secundärwind verbrannt wird, so wird die verlorene Wärmemenge zum grössten Theile wieder nutzbar gemacht. So gelingt es, den Nutzeffect, der im Generator allein rapid sinkt, auch bei langer Blasezeit auf der anfänglichen Höhe constant zu erhalten. Die Mitanwendung eines Regenerators gestattet daher auch ohne erheblichen Verlust, den Generator auf sehr hohe Temperaturen anzublasen. Die im Regenerator aufgespeicherte Wärme wird ihrerseits wieder nutzbar gemacht durch Vorwärmung des hier einströmenden Wasserdampfes. Der Wasserdampf hat bei den Strache-schen Generatoren, und zwar bei Anwendung von Stein- oder Braunkohle, noch die Aufgabe, die Verkokung dieser Materialien zu bewerkstelligen, darum ist eine hohe Temperatur auch unerlässlich. — In der Gasungsperiode wächst bei bestimmter Temperatur des Generators mit zunehmender Dampfgeschwindigkeit die Menge der Kohlensäure und des unzersetzt durchgehenden Wasserdampfes. Bei constanter Dampf-

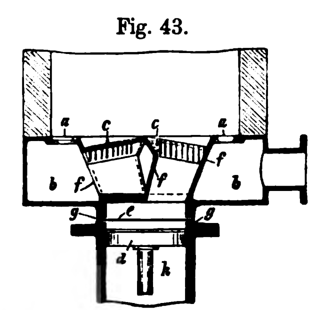
1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1901) S. 225.

geschwindigkeit und zunehmender Temperatur nehmen Kohlensäure und unzersetzter Dampf ab; und schliesslich, Kohlensäure und Dampfmenge können auch bei geringen Temperaturen durch Verminderung der Dampfgeschwindigkeit auf ein Minimum herabgedrückt werden. Dabei ist besonders auffallend, dass Kohlensäure und unzersetzter Dampf in gleicher Weise fallen und steigen. Für die Nutzleistung beim Gasen ist die Dampfgeschwindigkeit von grösster Bedeutung, da der unzersetzte Dampf sehr viel Wärme aus dem Generator mit abführt, namentlich wenn dessen Temperatur eine hohe ist. Es zeigte sich, dass bei Berücksichtigung der Strahlung des Generators für jede Temperatur eine bestimmte Dampfgeschwindigkeit existirt, bei welcher das Maximum des Nutzeffects erreicht wird. Die Höhe dieses Maximums schwankt zwischen 87 und 93 Proc. Die Gesammtleistung zeigt sich wesentlich abhängig vom Nutzeffect beim Gasen, bez. von der Temperatur des Generators und der Dampfgeschwindigkeit, indem beide sich im gleichen Sinne ändern. Daraus folgt andererseits, dass die Nutzleistung der Warmblaseperiode bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen fast ohne Einfluss ist. Er ist nur dann im ungünstigen Sinne maassgebend, wenn so hohe Temperaturen, wie dies früher üblich war, angewendet werden. Der Totalnutzeffect zeigt demgemäss auch ein Maximum bei einer ganz bestimmten Dampfgeschwindigkeit.

Feuerungen.

Schmelztiegelofen von L. Heckmann (D. R. P. Nr. 106 986). Der durch den Kolben *d* (Fig. 43) von unten mit Brennstoff beschickte Schmelztiegelofen hat behufs Speisung mit Verbrennungsluft unten einen Ringwindkasten *b*, welcher einerseits durch den Ringrost *a*, andererseits durch die Löcher und Schlitze *c* der hohlen Rohrstege *f* Luft ausströmen lässt. Die im Rohr *h* aufsteigende Brennstoffsäule wird durch die Stege *f* in mehrere Theile zerlegt und von den aus *c* austretenden Windstrahlen durchdrungen, so dass eine gute Verbrennung gesichert ist. Beim Abheben des Ofens vom Rohr *h* verhindert der in den Stutzen *g* eingebrachte Schieber *e* das Herausfallen des Brennstoffes.

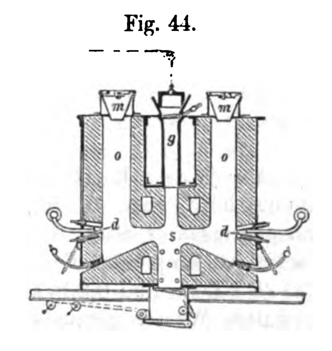
Fig. 43.



Schachtofenanlage zum Schmelzen von Metallen u. s. w. von W. Borchers (D. R. P. Nr. 107 754). Die abwechselnd durch Fülltrichter *m* (Fig. 44) mit Brennstoff zu beschickenden Schächte *o* haben oben eine in der Zeichnung nicht dargestellte Rohrverbindung mit Wechselventil derart, dass je ein Schacht mit dem ebenfalls nicht dargestellten Gasabführungsrohr verbunden werden kann. Demgemäss ge-

langen abwechselnd die Gase aus dem einen Schacht *o*, dessen Gebläse *d* im Gange ist, in den zwischen den Schächten *o* befindlichen und durch Kanal *g* beschickbaren Schmelzraum *s* behufs Hitzeabgabe an das Schmelzgut und treten in den anderen Schacht *o* ein, um dort beim Emporsteigen nach dem jeweilig durch das Wechselventil geöffneten Gasabzug zu strömen.

Fig. 44.



Eine Reihe weiterer patentirter Vorschläge über Feuerungsroste, Dampfkesselfeuerungen, Rauchverbrennung u. dgl. bieten dem chem. Technologen nichts bemerkenswerthes.

Kohlenstaubfeuerung von Topf & Söhne (D. R. P. Nr. 107 274), — J. R. Hatmaker (D. R. P. Nr. 105 213), — D. B. Devore (D. R. P. Nr. 112 155), — F. Hasslacher (D. R. P. Nr. 112 526).

Vorrichtung um die von Müllverbrennungsöfen abziehenden Gase unschädlich zu machen von A. Brechot (D. R. P. Nr. 114 642). — Müllverbrennungsofen von C. Wegener (D. R. P. Nr. 106 985).

Brenner für Erdöl u. dgl. von A. Bugnon (D. R. P. Nr. 106 983), — F. Grube (D. R. P. Nr. 105 063), — Chelimsky (D. R. P. Nr. 108 348), — E. A. Vetillard (D. R. P. Nr. 107 000), — L. Dürr (D. R. P. Nr. 109 264), — Kermode (D. R. P. Nr. 111 965), — R. Haack (D. R. P. Nr. 113 075), — Th. Clarkson (D. R. P. Nr. 113 168), — P. Davies (D. R. P. Nr. 106 830 u. 106 989).

Farbenbezeichnungen für hohe Temperaturen nach H. M. Howe (Amer. Engin. 1899, Dec.):

Sehr dunkles, nur im Dunklen sichtbares Roth	470
Sehr dunkles, bei Tageslicht sichtbares Roth	475
Dunkelroth	550 / 625
Satt kirschroth	700
Lichtroth	850
Sattgelb	950 bis 1000
Lichtgelb	1050
Weiss	1150

Gasbadeöfen geben nach A. Gärtner (J. Gasbel. 1900, 332) in den Verbrennungsproducten stets Kohlenoxyd; er stellt folgende Bedingungen auf: Selbstverständlich muss jeder Gasbadeofen an ein möglicht gutes Kamin angeschlossen werden. Ausserdem empfiehlt es sich, dass man die Thür des Badezimmers während der Bereitung des Bades offen hält. Vielfach wird das indessen nicht geschehen, weil die Baderäume nicht selten einer besonderen Heizvorrichtung entbehren und daher die überschüssige Wärme des Badeofens gern zur Zimmerheizung verwendet wird. Für diesen Fall und überhaupt besitzen wir einen vor-

züglichen Warner in dem Verlöschen oder dem schlechten Brennen einer Petroleum- oder Kerzenflamme. „So lange eine solche Flamme noch tadellos hell brennt, so lange ist nach unseren Erfahrungen eine Gefahr nicht vorhanden.“ Kerzen oder Erdöllampen verlöschen bei 2,1 Proc. Kohlenoxyd und 16,5 Proc. Sauerstoff.

Zündmittel.

An jeder Reibfläche entzündliche Zündmasse für Streichhölzer, in welcher der freie Phosphor durch ein unterphosphorigsaures Salz, besonders durch unterphosphorigsauren Kalk, ersetzt ist, empfehlen Bohy, Gallay & Cp. (D. R. P. Nr. 106 734). 0,2125 k Leim und 0,030 k Traganthgummi werden während 12 Stunden in kaltes Wasser getaucht und dann auf 90° erwärmt und gekocht. Dann wird beigefügt: 0,025 k Terpentin und nach und nach 1,006 k chlorsaures Kali, 0,200 k Schwefel, 0,150 bis 0,200 k unterphosphorigsaures Salz R'' $(PH_2O_2)_2$ (wobei R'' irgend ein Metall, z. B. Calcium, Baryum, Strontium u. s. w., bedeutet), 0,005 bis 0,010 k rothes chromsaures Kali, 0,125 bis 0,150 k chromsaures Baryt, 0,200 bis 0,250 k Glaspulver und 0,010 k Farbe. — Das Ganze wird gut gemischt, und die Zündhölzchen werden dann in den Teig bei einer Temperatur von 40° eingetaucht. — Eine andere Masse kann neben den angeführten Bestandtheilen 150 g Naphtolgelb enthalten. Eine weitere Abänderung enthält 100 g Pikrinsäure. — Die Vortheile der Verwendung der unterphosphorigsauren Salze zur Herstellung von Zündholzmassen sollen darin bestehen, dass die unterphosphorigsauren Salze vollkommen geruchlos und unschädlich sind, ausserdem beim Aufbewahren unveränderlich bleiben, keine Dämpfe ausstossen und weder bei der Herstellung, noch bei der Verwendung gefährlich sind. Die unterphosphorigsauren Salze sind für sich allein erst bei hohen Temperaturen entzündlich, während sie mit Oxydationsmitteln, wie chlorsaurem Kali, Salpeter u. dgl., gemischt, leicht entzündlich sind. Die Beimischung giftiger Substanzen, wie Bleiverbindungen, die sonst für an allen Reibflächen entzündliche Zündmassen nothwendig sind, kann bei der vorliegenden Masse unterbleiben.

Paste zur Herstellung von Reibflächen für Streichhölzer mit phosphorfreier Zündmasse von J. Graveri (D. R. P. Nr. 114 279) ist gekennzeichnet durch den Ersatz des amorphen Phosphors durch Rhodanverbindungen. 2 Th. einer Rhodanverbindung, 1 Th. Persulfocyansäure, 0,5 Th. Kaliumxanthogenat, 4 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Gelatine werden mit einander gemischt. Doch sind die angegebenen Mengenverhältnisse nur beispielsweise angeführt und können je nach Bedürfniss verändert werden. Die auf diese Weise erhaltene Paste wird dann auf die eine der Seiten der Streichholzschachtel aufgetragen. — Man löst die Gelatine in einer genügenden Menge warmen Wassers auf und vermischt diese Lösung hierauf mit den anderen

Stoffen, wodurch ein Brei entsteht, der mittels Pinsels auf die seitlichen Reibflächen der Schachtel aufgetragen wird. Der Preis der Stoffe, welche zum Ersatz des amorphen Phosphors bei der vorliegenden Herstellung der Reibflächen dienen, ist ein weit geringerer als der des Phosphors selbst.

Herstellung von Zündhölzern. Nach S. L. Fog und A. G. Kirschner (D. R. P. Nr. 108403) sind gewisse chlorsaure Salze, z. B. chlorsaures Natron, zur Herstellung von Zündhölzern ohne Kopf nicht verwendbar, da ihnen die äusserst unangenehme Eigenschaft zukommt, mit zu grosser Heftigkeit beim Anstreichen der Hölzer zu verpuffen, ohne dass sich das Holz entzündet. Verwendet man statt der chlorsauren Salze jedoch bromsaure Salze, so wird dieser Uebelstand beseitigt, da die bromsauren Salze nicht so heftig bei der Zersetzung verpuffen, wie die chlorsauren Salze. Imprägnirt man die Hölzchen beispielsweise mit Natriumbromat, so brennen die Hölzer beim Anzünden ruhig ab und das Holz hat genügend Zeit, Feuer zu fangen. Das Natriumbromat hat ausserdem vor dem Natriumchlorat den Vorzug, dass es nicht hygroskopisch ist. Auch die Löslichkeitsverhältnisse der übrigen Bromate liegen günstiger für die Herstellung von Zündhölzern ohne Kopf, als die Löslichkeitsverhältnisse der entsprechenden Chlorate. Während beispielsweise Kaliumchlorat eine zu geringe Löslichkeit besitzt und daher allein für Zündhölzer ohne Kopf nicht verwendet werden kann, ist die Löslichkeit des Kaliumbromats weitaus grösser, weshalb das letztere sich zur Herstellung von solchen Zündhölzern eignet. Auch bei den Calciumverbindungen liegen die Verhältnisse ähnlich. Während Zündhölzer mit Calciumchlorat beim Anzünden zu rasch verpuffen, ferner bald Wasser anziehen, brennen die mit Calciumbromat hergestellten Hölzer ruhig an und sind lange haltbar, da das Calciumbromat nicht hygroskopisch ist. Die Zündhölzer werden in der Weise hergestellt, dass die vorher nassgemachten Hölzchen in die zweckmässigerweise concentrirte Lösung der Bromate eingetaucht werden.

Einführung der Hölzer in Tunkrahmen der International Machine Comp. (D. R. P. Nr. 113318). — Tunkmaschine von L. Hirschmann (D. R. P. Nr. 112208). — Herstellung von Zündhölzern aus schnurförmigem Material von A. M. Scott (D. R. P. Nr. 111863). — Bedrucken von Zündhölzern nach F. W. Mead (D. R. P. Nr. 108792). — Füllen von Zündholzschachteln nach Jönköpings Tändsticksfabriks (D. R. P. Nr. 107664, — V. Carassale (D. R. P. Nr. 109096), — E. M. Lochwood (D. R. P. Nr. 109691), — H. Sevène (D. R. P. Nr. 107409), — Diamond Match Comp. (D. R. P. Nr. 111921).

Statistik folgt bei Hüttenwesen; „Neue Bücher“ am Schlusse des Bandes.

II. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Eisen.

Untersuchungsverfahren. Analysen von Eisen und Stahl von F. Lipp, G. Hattensaur und L. Schneider (Bergh. J. 1899, Sonderabdr.). Graues Roheisen aus Rösterzen von Gollrad bei Mariazell:

Kohlenstoff, chem. geb.	0,597 Proc.
Graphit	2,566
Silicium	3,145
Phosphor	0,044
Schwefel	0,074
Mangan	2,340
Kupfer	0,031
Kobald und Nickel	0,023

Puddelroheisen aus Schwechat:

Kohlenstoff, chem. geb.	2,74 Proc.
Graphit	0,47
Silicium	0,78
Phosphor	0,067
Schwefel	0,07
Mangan	2,88
Kupfer	0,05
Nickel und Kobalt	0,01

Weisses Roheisen in Vordernberg aus Innerberger Erzen erblasen, I unter Beschickung von Holzkohlen, II unter Beschickung von Holzkohlen und Koks:

	I	II
Kohlenstoff, chem. geb. .	3,509 Proc.	3,563 Proc.
Silicium	0,247	0,122
Phosphor	0,06	0,069
Schwefel	0,027	0.041
Mangan	1,533	1,373
Kupfer	Spuren	Spuren
Nickel	0,015	Spuren



Giesserei-Roheisen von der Hüttenverwaltung der österreichisch-alpinen Montangesellschaft in Schwechat bei Wien:

Kohlenstoff, chem. geb.	0,287 Proc.
Graphit	2,918
Silicium	3,481
Phosphor	0,551
Schwefel	0,025
Mangan	2,306
Kupfer	0,075

Stahl von der Hüttenverwaltung Eibiswald der österreichisch-alpinen Montangesellschaft:

	I	II	III
Kohlenstoff	0,53 Proc.	0,63 Proc.	0,395 Proc.
Silicium	0,12	0,304	0,243
Phosphor	0,12	0,015	0,028
Schwefel	0,09	0,022	0,016
Mangan	0,30	0,41	0,491
Kupfer	0,06	0,11	0,013
Nickel	0,01	Spuren	Spuren
Wolfram	0,98	—	—
Chrom	0,03	—	—
Aluminium	0,22	—	—

Specialstahl, I von der Hüttenverwaltung Eibiswald der österreichisch-alpinen Montangesellschaft, II vom k. ungar. Eisenwerke Kudsir und III aus Frankreich:

	I	II	III
Kohlenstoff	1,81 Proc.	0,695 Proc.	1,868 Proc.
Silicium	0,39	0,075	0,257
Phosphor	0,025	nicht bestimmt	—
Schwefel	0,01	" "	0,069
Mangan	1,52	0,313 Proc.	0,320
Kupfer	0,03	nicht bestimmt	0,006
Kobalt	0,01	" "	} 0,023
Nickel	—	" "	
Chrom	0,99	" "	2,888
Wolfram	2,44	4,092 Proc.	—

Analysen von 12 Proben Schienenstahl ergaben:

Kohlenstoff von	0,16 bis	0,30 Proc.
Silicium "	0,005 "	0,042
Phosphor "	0,04 "	0,147
Schwefel "	0,011 "	0.037
Mangan "	0,21 "	0,41
Kupfer "	0,009 "	0,185
Arsen "	— "	0,03

Zur Bestimmung von Kohlenstoff empfiehlt P. W. Shimer (J. Amer. 21, 557) statt der üblichen Verbrennungsröhren einen Platintiegel von gewöhnlicher Form, dessen Rand durch ein Kupferband gesteift ist. Der Tiegel ist durch einen wassergekühlten Deckel verschlossen. Die Dichtung erfolgt durch ein Gummiband. Auch wenn der untere Theil des Tiegels rothglühend ist, besteht keine Gefahr, dass

das Gummiband anbrennt oder nur weich wird, da es durch den gekühlten Deckel einerseits und durch umgewickelten nassen Docht andererseits geschützt wird, dessen Enden in einen um den Tiegel gehenden Kupfertrog tauchen, in welchen das Kühlwasser des Deckels abfliesst. Die Verbrennung geschieht in einem Strom von Luft, die durch den Deckel zu- und abgeführt wird. Die Verbrennungsproducte streichen durch ein kurzes Rohr mit Kupferoxyd, das durch einen einzigen Bunsenbrenner erwärmt wird, und werden dann in den gebräuchlichen Absorptionsapparaten aufgefangen. Zur Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl wird derselbe in saurer Kupferchlorid-Chlornatriumlösung gelöst, der zurückbleibende Kohlenstoff auf einem Asbestfilter gesammelt, gewaschen und mitsammt dem Asbest in den Tiegel gebracht, der zu $^1/_3$ mit ausgeglühtem Asbest beschickt ist. Die Erhitzung erfolgt durch eine kleine Gebläseflamme, so dass der Tiegel wenigstens bis 7 mm vom Boden hellroth glühend ist. Die Verbrennung ist in weniger als 25 Minuten beendet.

Zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl empfiehlt H. Göckel (Z. angew. 1900, 1034) eine Abänderung des Zersetzungskolbens, welcher eine passende Anordnung von Rückflusskühler, Einfülltrichter, Luftzuführungsrohr und Vorrichtung zur Vermeidung eines etwaigen Uebertretens der Säuremischung in den Luftreiniger zeigt. Obige Vorrichtungen sind, wie Fig. 45 zeigt, in einem einzigen handlichen Glastheil vereinigt worden, der mit einer 2,5 cm hohen Schlifffläche in den eigentlichen, oben trichterförmig erweiterten Kolben eingeschliffen ist, so dass nach der Zusammenstellung des Apparates durch Eingiessen von Wasser in die gebildete Rinne ein dichter Verschluss erzielt wird. Durch einen Ausguss in der trichterförmigen Erweiterung kann das Sperrwasser leicht wieder abgegossen werden. Mitten durch den Kühler führt ein Rohr, welches an seinem oberen Ende einen Kugeltrichter mit Glasstopfenverschluss für die Zuführung von Säuremischung und etwas tiefer ein seitliches Rohr für die Einleitung von Luft trägt. Um zu verhindern, dass Säuremischung in das seitliche Rohr gelangt, ist kurz oberhalb desselben eine kleine Spitze eingeschmolzen, die etwas unter die Ansatzstelle hinabreicht. Im Kugeltrichter befindliche überschüssige Säuremischung oder nachgefülltes Wasser sorgt auch an dieser zweiten Schliffstelle des Apparates für einen absolut luftdichten Verschluss. Das Rohr ist durch den Kühler bis auf den Boden des Kolbens geführt und wird durch seine Erweiterung im Kühler bei zu heftiger Gasentwickelung ein etwaiges Uebersteigen der Säuremischung in den angeschlossenen Luftreiniger verhindert. Den Raum zwischen der Kühlerwandung und der Erweite-

Fig. 45.

rung des Zuleitungsrohres für Säuremischung und Luft füllt das spiralförmig gebogene Wasserzuführungsrohr des Kühlers aus und ist die erzielte Kühlwirkung eine sehr intensive.

Bestimmung des Kohlenstoffes in Stahl durch directe Verbrennung ist nach B. Blount (Anal. 1900, 141) möglich, wenn das Porzellanrohr mit der Probe auf 1100 bis 1200° erhitzt wird, was aber die Rohre meist nicht aushalten.

Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl löst man nach F. Ibbotson und H. Brearley (Chem. N. 82, 35) 2 g der Probe in 45 cc Salpetersäure (spec. Gew. 1,20), fügt Permanganat hinzu, bis nach einige Minuten langem Kochen eine rosa Farbe oder ein Mangandioxydniederschlag bestehen bleibt, und klärt die Lösung mit Eisensulfat. Hierauf werden 4 cc starkes Ammoniak zugegeben, sodann zu der klaren, heissen Lösung 30 cc Molybdatreagens. Die verschlossene Flasche wird geschüttelt und einige Minuten bei 70 bis 80° stehen gelassen. Man filtrirt, wäscht aus, löst den Niederschlag mit Ammoniak und spült die Flasche mit der gleichen Lösung aus, wie sie aus dem Trichter abtropft. Nunmehr filtrirt man die Lösung in ein kleines Becherglas und wäscht aus. Man gibt dem Filtrat 10 bis 12 cc Salzsäure, sowie 10 cc Bleiacetatlösung (40 g im Liter) zu und erhitzt. In der ausgespülten Flasche wird ein Gemisch aus Salmiak (= 10 bis 12 g NH_4Cl) und 50 cc starke Ammoniumacetatlösung erhitzt. Man schüttelt die beiden erhaltenen Lösungen miteinander, filtrirt und wägt als $PbMoO_4$. Multiplicirt man das Gewicht mit 0,007, so ergibt sich das Gewicht des Phosphors im Stahl.

Molybdänbestimmung in Eisen. Nach E. Döhler (Chemzg. 1900, 537) werden 5 g Späne bei einem Molybdängehalt von 1 bis 3 Proc., bei Roheisen 10 bis 20 g, in 100 cc Salpetersäure gelöst, in einer Porzellanschale auf Wasser- und dann auf dem Sandbade gut eingetrocknet, um die Kieselsäure gut abzuscheiden und dann auch die Salpetersäure vollständig zu verjagen; es darf jedoch nicht geglüht werden, da sich sonst Molybdänsäure verflüchtigen könnte. Man nehme mit etwa 100 cc Salzsäure von 1,19 spec. Gew. auf, erhitze auf dem Wasserbade und verjage die Salzsäure möglichst durch wiederholten Zusatz von Wasser, verdünne schliesslich, nachdem das Eisenoxyd gelöst und die Menge der noch vorhandenen freien Salzsäure nicht mehr als 10 cc betragen kann, mit Wasser, filtrirt und fällt mit Schwefelwasserstoff das Molybdän als Sulfid aus, welches dann weiter verarbeitet wird.

Bestimmung von Nickel in Stahl. Löst man nach R. Fieber (Chemzg. 1900, 393) einen nickelhaltigen Stahl in Salpetersäure, fällt das Eisen mit Ammoniak und filtrirt, so zeigt das Filtrat deutliche Blaufärbung. Die Stärke dieser Färbung ist dem Gehalte an Nickel proportional und wird durch keinen anderen Bestandtheil des Stahles, ausgenommen etwa durch grössere Mengen Chrom, beeinflusst. Stellt man sich aus verschiedenen Stahlsorten, deren Nickelgehalt 1 bis 10 und mehr Proc. beträgt, gewissermaassen Normallösungen her, so

kann man an der Hand dieser den Nickelgehalt eines beliebigen Stahles colorimetrisch bestimmen.

Zur Bestimmung der Schlacke in Eisen und Stahl empfiehlt L. Schneider (Oesterr. Bergh. 1900, 257) Lösen der Probe in Brom. In einem Becherglase von 200 bis 300 cc Fassungsraum werden 15 cc Brom mit 100 cc Wasser überschichtet und das Glas in ein grösseres mit Wasser gefülltes Becherglas gestellt, um zu Beginn der Auflösung des Eisens eine allzu lebhafte Erwärmung zu verhindern. Nun gibt man 5 g der Probe in Form von Hobel- oder Bohrspänen zu und schwenkt die Lösung hin und wider. Man setzt die Auflösung im gekühlten Becherglase so lange fort, bis keine Metallstückchen mehr am Boden liegen und beim Zerdrücken des kohligen Rückstandes mit einem Glasstabe keine festen Körner mehr beobachtet werden. Diese scheinbare Auflösung des Stahles ist in 2 bis 3 Stunden vollendet. Enthält das zu untersuchende Material nur einigermaassen erheblichere Mengen Kohlenstoff oder Phosphor, so bleiben im Rückstande schwer lösliche Eisenverbindungen in äusserst feiner Vertheilung zurück. Um auch diese Verbindungen in Lösung zu bringen, unterstützt man die Einwirkung des Broms durch Erwärmen. Man belässt das kleinere Becherglas im grösseren, welches mit Wasser so weit gefüllt ist, dass das erstere darinnen schwimmt und den Boden nicht berührt, und erhitzt nun das Wasser allmählich auf etwa 90° etwa 10 bis 15 Minuten lang. Nach dem Absetzen des Rückstandes filtrirt man durch ein kleines Filter und wäscht mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur so lange, bis keine Eisenreaction im Filtrat durch Rhodanammonium mehr erzeugt wird. Der kohlige Rückstand sowohl wie auch das Filtrirpapier hält jedoch noch basisches Eisenbromid adsorbirt zurück. Um dieses in Lösung zu bringen, wäscht man mit kochend heisser Lösung von weinsaurem Ammon, welchem reichliche Mengen Ammoniak zugesetzt sind. Bei kohlenstoffreicheren Stahlsorten, bei welchen grössere Mengen Kohle zurückbleiben, spritzt man den Rückstand vom Filter und kocht denselben kurze Zeit mit der genannten Lösung. Wiederholt man die Auskochung, so darf im Filtrate durch Schwefelammonium keine Braunfärbung mehr eintreten. Im entgegengesetzten Falle würde dieser Umstand beweisen, dass noch schwerlösliche Eisencarbide oder Phosphate im Rückstande verblieben sind, von welchem durch wiederholtes Auskochen mit Ammoniumtartaratlösung immer wieder kleine Mengen Eisen in Lösung gehen. Man hat durch die Prüfung der zweiten Auskochung ein untrügliches Mittel, um die Reinheit der abgeschiedenen Schlacke von metallischen Beimengungen zu erkennen. Schliesslich wird mit heissem Wasser zu Ende gewaschen und das Filter sammt Rückstand im Platintiegel verbrannt. Bei schlackefreien Eisensorten bleiben schliesslich nur kleine weisse Flöckchen von Kieselsäure zurück. Ist der geglühte Rückstand braun von abgeschiedener Schlacke, so reinigt man diese von der beigemengten Kieselsäure durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung, glüht wiederum und wägt. Durch das wieder-



holte Glühen im offenen Tiegel geht bei einem geringen Gehalte an Schlacke das in derselben enthaltene Eisenoxyduloxyd vollständig in Oxyd über, worauf man bei Berechnung des Schlackengehaltes Rücksicht zu nehmen hat.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans in Stahl nach Oxydation mit Bleisuperoxyd soll man nach H. Jervis (Chem. N. 1900, 171) von 0,1proc. Stahl höchstens 1 g verwenden.

Bestimmung von Eisen in Puddelschlacken. Nach L. Blum (Z. anal. 1900, 156) ist der Gehalt an Vanadinsäure zu berücksichtigen. Man löst 0,5 g der Probe, scheidet Kieselsäure ab, neutralisirt mit Ammoncarbonat, verdünnt und fällt unter Kochen mit Ammonacetat. Der Niederschlag wird nochmals gelöst, gefällt, gewaschen, wieder in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure versetzt und das Eisen mit Schwefelammon gefällt, wobei man längere Zeit absetzen lässt. Schwefelvanadium, Phosphorsäure, Thonerde und Kalk bleiben in Lösung. Das Schwefeleisen wird mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen, gelöst, oxydirt und mit Ammoniak gefällt.

Zur Bestimmung des Kalkes in Schlacken versetzt L. Blum (Z. anal. 1900, 152) die Lösung mit Weinsäure, damit beim Fällen des Kalkes mit Oxalsäure Eisenoxyd und Thonerde in Lösung bleiben.

Phosphor in Eisen. Nach J. E. Stead (Transact. 1900) enthält Eisen mit 1,7 bis 10 Proc. Phosphor Fe_3P in fester Lösung.

Eisengewinnung. Die Verbreitung titanhaltiger Magneteisenerze bespricht J. F. Kemps (School. Min. 21, 1).

Russische Eisenerze. Erze des Orel-Kromy-Distrikts haben folgende Zusammensetzung:

FeO	= 54,82 Proc.
S	= 0,07
P_2O_5	= 0,23
SiO_2	= 3,48
MnO	= 1,27
Al_2O_3 . . .	= 1,98
CaO	= 2,22
MgO	= 1,02
CO_2	= 35,78

Eisenerzvorkommen im nördlichen Schweden besprechen ausführlich W. Petersson und F. Svenonius[1]).

Magnetische Aufbereitung der Eisenerze bespricht H. Smits (Stahleisen 1900, 1186).

Die Herstellung von Eisenerzkoks in Koksöfen ist nach Wiborg (Jernk. 1899) beachtenswerth. Er führt aus, dass ein Erzpulverzusatz zur Steinkohle bei deren Verkoken zwar eine Verminderung der Kohlenstoffmenge, aber keine Temperaturabnahme im Koksofen ver-

1) „Underdånig berättelse om en undersökning af mindre kända malmfyndigheter inom Jukkasjärvi malmtrakt och dess omgifningar verkställd af Sveriges geologiska undersökning på grund af Kongl. Maj:ts nådiga beslut." (Stockholm 1901.) Vgl. Stahleisen 1900, 530.



ursacht. Auch ist zu beachten, dass man beim Verschmelzen des Erzkoks diesen Kohlenstoffverlust wieder gewinnt, denn das zuvor stark reducirte Erz schmilzt natürlich im Hochofen mit einem geringeren Kohlenverbrauch. Aber obschon die Wärmeverhältnisse im Koksofen und die Festigkeit und Haltbarkeit des Erzkoks sich bei einer solchen Fabrikation vortheilhaft gestalten, ist damit doch nicht gesagt, dass nicht mehrere technische Schwierigkeiten sich einstellen können, da das Verfahren bisher noch sehr wenig und der Erzkoks im Hochofen noch gar nicht versucht ist. Zu den möglichen Schwierigkeiten gehören die, das Erzpulver und die Steinkohle so gut zu mengen, dass der Koks einen gleichmässigen Eisengehalt erhält; dass ein solches Gemenge beim Verkoken weniger einschrumpft wie reine Steinkohle, wodurch das Koksziehen erschwert wird; dass das Erzpulver die Ziegel angreift und den Ofenbestand verringert und dass es gefährlich werden kann, wenn solcher Erzkoks ohne schlackebildende Stoffe vor die Formen gelangt, wobei Kohle und theilweise auch Eisen verbrennt. Die Vortheile, mit einem Erzconcentrat im Ofen Erzkoks darzustellen, sind jedoch so gross, dass damit umfassende Versuche anzustellen sind. (Vgl. Oesterr. Bergh. 1900, 109.)

Einbinden mulmiger Eisenerze. Nach P. Kleber (D. R. P. Nr. 111 042) wird Erzstaub mit gebranntem Kalk und Silicaten (Hochofenschlacke, Sand) gemengt und dieses Gemenge mit einer zur Löschung des Kalkes ungenügenden Menge verdünnter Salzsäure befeuchtet. Das so erhaltene Product wird nunmehr zu Steinen geformt, auf Wagen gebracht und unmittelbar von der Presse in ganz frischem Zustande, ohne ausgetrocknet zu werden, in Druckkessel gebracht, um hierselbst mit hochgespanntem Dampf behandelt zu werden. Hier findet unter dem Einfluss des überhitzten Dampfes zwischen den Bestandtheilen des Erzes, den zugesetzten Silicaten und dem durch die Salzsäure und den Aetzkalk gebildeten Chlorcalcium oder auch den möglicherweise entstehenden Doppelverbindungen zwischen Chlorcalcium und dem Aetzkalk eine oder mehrere Reactionen statt. Dieselben sind allerdings noch nicht recht erklärlich, dürften sich jedoch im Wesentlichen auf eine sog. Hydratisirung zurückführen lassen. Schon nach einigen Stunden sind die Steine erhärtet und können nach dem Verlassen des Druckkessels sofort mit Koks ohne weitere Zuschläge verschmolzen werden. Die Erzsteine halten die Hitze des Hochofens sowie den Einfluss der Druckluft gut aus und zeichnen sich ferner aus durch den Umstand, auch leicht auszuschmelzen. Ein Zusatz von Koksgrus bei der Mischung der ursprünglichen Materialien befördert das Abschmelzen, indem z. B. beim Ausbringen von Eisen eine reichliche Kohlung des Eisens und damit ein Herabsinken des Schmelzpunktes des Eisens hervorgerufen wird.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 111 043 werden mulmige Erze in geeigneten Mengen mit gebranntem Kalk und mit Silicaten (Hochofenschlacke, Sand) mit oder ohne Zusatz von Koksabfällen gemengt und dieses Gemenge mit einer zur vollständigen Lösung des Kalkes un-

genügenden wässerigen Lösung von Salzen, insbesondere von Chloriden, wie z. B. Chlorcalcium, Chlornatrium u. dgl., befeuchtet, so dass der sich ergebende Brei eben formfähig wird. Nun wird nach Pat. 103 777 (J. 1899, 715) das Gemenge in geeigneter Weise geformt und die so erhaltenen Steine sofort in Druckkessel gebracht, um dort während einiger Stunden der Einwirkung stark gespannten Dampfes ausgesetzt zu werden. Im Druckkessel findet eine Wechselwirkung zwischen dem Aetzkalk, den zugesetzten Chloriden, den Silicaten und dem Erzstaub statt, welche möglicher Weise als eine Hydratisirung aufzufassen ist. Diesem Vorgang ist es zu verdanken, dass die Steine im Hochofen nicht zerfallen, sondern der Einwirkung von Hitze und Druckluft gut widerstehen.

Zum Brikettiren mulmiger Eisenerze wird nach M. Kleist (D. R. P. Nr. 111 913) dem Eisenerz als Bindemittel mulmiges Brauneisenerz mit etwa 30 bis 40 Proc. Eisengehalt beigemischt. Die Mischung des Bindemittels mit dem pulverförmigen Erze erfolgt etwa im Verhältniss 1:3, doch muss für jede Erzsorte ein zweckmässigstes Mischungsverhältniss durch Versuche festgestellt werden. Die innige Mischung des Bindemittels mit dem Erz kann in einer gewöhnlichen Ziegelpresse erfolgen, durch welche gleichzeitig ziegelartige Briketts hergestellt werden können. Die gemischte Masse wird durch Zugabe von Wasser zu einem steifen Brei aufbereitet. Sonst würde sich noch ein Mischapparat mit Rührwerk und darauf folgende Pressung der gemischten Masse in einer Brikettpresse für das Verfahren eignen; doch ist nach Versuchen eine eigentliche Pressung der zu erzeugenden Briketts nicht erforderlich. Die erzeugten Briketts werden im lufttrockenen Zustande in einem Ofen einem Brennprocess ausgesetzt, wodurch sie die zur Verhüttung erforderliche Festigkeit erhalten.

Verfahren, feinkörnige oder beim Erhitzen feinkörnig werdende Erze durch Sinterung verhüttungsfähig zu machen, von A. Blezinger (D. R. P. Nr. 113 863) ist dadurch gekennzeichnet, dass die in bekannter Weise mit Koksklein vermischten Erze stetig einen schräg liegenden, rotirenden Flammofen durchlaufen, aus welchem sie unter dem Einfluss der Rollbewegung und der entgegenstreichenden Flamme zu Klumpen geballt an dem unteren Ofenende austreten. In einem schräg liegenden, rotirenden Ofen, welcher von Heizgasen einer Rostfeuerung durchstrichen wird, wird am oberen Ende ununterbrochen ein Gemisch von Erzklein mit Koksabfall aufgegeben, das dann durch die rotirende Bewegung des Ofens langsam nach unten gleitet. Hierbei verliert das Erz zunächst seine Feuchtigkeit und geräth dann im unteren Theile des Ofens zusammen mit dem Koks in schwache Glut, kommt dadurch zum Zusammenfritten und ballt sich somit durch das stete Rollen zu kleinen Klumpen nahezu gleicher Grösse zusammen, die dann selbstthätig den Ofen verlassen. Das Koksklein verbrennt hierbei grösstentheils mit dem Sauerstoff der Eisenverbindungen und trägt dadurch mit zur Steigerung der Wärme auf die zum Sintern nöthige

Temperatur bei, wodurch an dem auf dem Roste zu verbrennenden Feuerungsmaterial gespart wird.

Schutzvorrichtung für die Heisswindschieber oder -ventile an steinernen Winderhitzern von E. Vorbach (D. R. P. Nr. 107 724) ist dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Heisswindschieber oder -ventil in dem Verbrennungsschacht Schutzwände eingebaut sind, um den Schieber oder das Ventil vor der Einwirkung der hohen Temperatur der Heizgase und vor der strahlenden Wärme der Wände zu schützen und dadurch seine Haltbarkeit zu erhöhen.

Steinerner Winderhitzer mit zwei hinter einander angeordneten Heisswindschiebern von A. Schäfer (D. R. P. Nr. 108 902) haben ein zwischen den beiden Schiebern angeordnetes Rohrstück, durch welches die zur Verbrennung des Gases im Winderhitzer erforderliche Luft zwecks Kühlung der Heisswindschieber hindurchgeleitet wird.

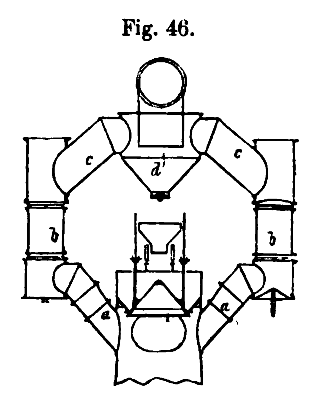
Verfahren der Zuführung von Kühlwasser bei Formen und Düsenkühlern an Hochöfen von W. J. Foster (D. R. P. Nr. 113 144) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser durch die Formen bez. Düsenkühler gesaugt und nicht gepresst wird, um bei etwa entstehenden Undichtigkeiten ein Eintreten des Kühlwassers in das Innere des Hochofens zu verhindern.

Hochofenformen bespricht J. Hartmann (Oesterr. Bergh. 1900, 453). Die passendste Metallzusammensetzung für die Formen ist eine bisher ungelöste Frage. Gewöhnliche Gelbmetallformen aus Kupfer und sehr viel Zink dienten ebenso lange wie die Formen aus 97 Proc. Kupfer, hatten aber den Vortheil, nicht zu springen, wenn das geschmolzene Eisen um dieselben herumstieg, oder wenn sie durch die von oben kommenden Eisenströme auf Rothglut erhitzt wurden. Wenn das flüssige Eisen überfliesst oder gegen eine Form emporschlägt, so erhöht sich deren Temperatur auf Rothwärme, und die Dampfblasen, die sich an der heissen Innenseite bilden, nehmen an Grösse und Druck zu, bis sie auf einmal alles Wasser aus der Form ausblasen. Mit guter Wassercirculation wird das Eisen einer Eisenform gekühlt, so dass es dieser plötzlichen Veränderung widersteht; Gelbmetall birst nicht, selbst wenn die Form rothglühend wird, sondern bleibt gleich zähe und stark wie in der Kälte. Unter denselben Verhältnissen sind Formen aus gewöhnlichem Kupfer zum Bersten geneigt; reine Kupferformen sind ausserdem zu weich und werden durch das Schmelzgut rasch abgenutzt; sie verlieren ihre Gestalt, wenn sie im Ofen gedrückt werden und bersten bei hoher Temperatur. Das grössere Wärmeleitungsvermögen reiner Kupferformen betreffend, scheint dasselbe sich noch nicht praktisch geltend gemacht zu haben. Gusssachen aus reinem Kupfer werden oft porös, was man durch Aetzen einer frischen Bruchfläche nachweisen kann. Setzt man wenige Procente Zink dem Kupfer bei, so erhält man festeren Guss, der der Abnutzung widersteht und praktisch genommen dasselbe Wärmeleitungsvermögen wie reines Kupfer besitzt.

Sicherheitsklappe für Düsenstöcke an Hochöfen von E. Vaultier (D. R. P. Nr. 112 887) ist dadurch gekennzeichnet, dass an der an sich bekannten Klappe eine zweite Klappe befestigt ist, um beim Eintreten einer Explosion im Hochofen den Gasen den Austritt ins Freie unter gleichzeitigem Abschluss der Windleitung zu ermöglichen.

Gasabzug für Schachtöfen, insbesondere Hochöfen der Röchling'schen Eisenwerke (D. R. P. Nr. 112 613), besteht aus vier seitlichen, schräg nach oben abgezogenen Rohren *a* (Fig. 46), welche eine derartige Neigung besitzen, dass etwa sich ausscheidender Staub an den Rutschflächen in den Ofen hinabgleitet. An diese Rohre schliessen sich vier senkrechte Rohre *b*, welche auch mit übereinander liegenden Flacheisen oder Drahtgeweben oder sonstigen Wirbel erzeugenden Hindernissen versehen sind. Nach oben schliessen sich wieder eine entsprechende Anzahl von schrägen Rohren *c* an, die sich in einem Sammelbehälter *d* vereinigen, aus dem die Ableitung der Gase bewerkstelligt wird. Die Vorrichtung arbeitet in der Weise, dass die Summe der Querschnitte der Rohre *a* möglichst so gross gewählt wird, wie der Ofenquerschnitt an der Gicht. Die dadurch bewirkte langsame Bewegung der Gase veranlasst eine Abscheidung des mitgerissenen schweren Gichtstaubes, der über die Rutschflächen in den Ofen zurückfällt. Dieselbe Wirkung besitzen die Rohre *c*, während in den Rohren *b* besondere Vorrichtungen zur Wirbelerzeugung eingerichtet werden müssen, oder aber sonstige Staub ausfällende Mittel, wie z. B. elektrische Ströme, angewendet werden können.

Fig. 46.



Ausführungsform des Parry'schen Trichters. Nach E. Bertrand (D. R. P. Nr. 107 723) ist der Kegel fest und unbeweglich eingebaut und schliesst sich an diesen ein Gasfang an; er besteht aus einem in die Beschickungssäule hineinreichenden, unten offenen Tauchrohre und mehreren ebenfalls unten offenen Radialflügeln, um die aus der Beschickungssäule entweichenden Gase möglichst staubfrei von unten sowohl in das Tauchrohr als auch in die Radialflügel und durch letztere in das Gassammelrohr gelangen zu lassen; diese Einrichtung kann entweder in Verbindung mit einem beweglichen Trichter oder in Verbindung mit einem gewöhnlichen Parry'schen Trichter angewendet werden.

Hochofenconstruction bespricht F. Burgers (Stahleisen 1900, 675), besonders einen aus Eisen construirten Ofenschacht. Auf den Tragkranz setzen sich einzelne Schachtringe von etwa 1,5 m Höhe, welche wieder aus einzelnen Segmenten bestehen, jedes 1 bis 1,5 m breit. Die Segmente sind mit Schrauben verbunden, und ausserdem liegen um jeden Ring zwei kräftige Bänder. Jedes Segment trägt am

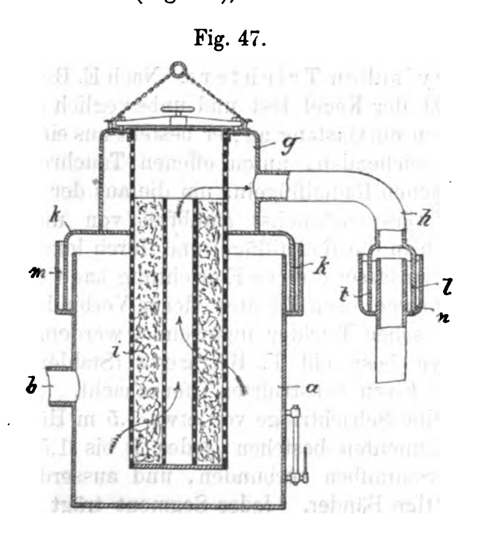
Fussflantsch eine Rinne. Man verbindet zweckmässig die einzelnen Rinnen durch Rohre, um das Sammelwasser an nur wenigen Stellen abzuleiten. Der Ofenschacht setzt sich aus einer Anzahl 1,5 m hoher Ringe zusammen, welche durch Schrauben verbunden sind. Alle Stossflächen sind bearbeitet, die Fugen werden durch Asbest gedichtet, ausserdem ist noch eine Rostkittfuge vorgesehen, um völlige Dichtigkeit zu gewährleisten. Bis jetzt wird jedes Segment einzeln berieselt, und zwar mit geringem Wasserdruck bei grösseren Oeffnungen, anstatt mit grösserem Druck und kleinen Oeffnungen, weil in letzterem Falle die kleinen Löcher sich leichter zusetzen. Bei Wiederholung wird man glatte Segmente nehmen und nur für alle 3 Ringe eine Sammelrinne anwenden, weil dadurch die Berieselung vereinfacht wird. Innen sind die Segmente mit Scharmottsteinen verkleidet. Rast, Gestell und Boden sind aus Kohlensteinen ausgeführt, welche sich vorzüglich bewähren.

Mechanische Beschickung von Hochöfen bespricht F. W. Lürmann (Stahleisen 1900, 562).

Vorrichtung zum Einführen von Wasserdampf in die Gebläseluft bei Hochöfen und dgl. von Doherty Iron Castings Process (D. R. P. Nr. 114 552) ist gekennzeichnet durch ein in dem Formenrüssel angeordnetes, mit der Dampfleitung in Verbindung stehendes, kreisförmiges Rohr, dessen Austrittsöffnungen derart angeordnet sind, dass die Dampfstrahlen nach dem Windstrom hin convergiren, um eine innigere Mischung des Dampfes mit der Luft zu ermöglichen. — Einführung von flüssigen Kohlenwasserstoffen in die Gebläseluft nach Pugh (D. R. P. Nr. 105 144).

Filter zum Reinigen von Hochofengasen von B. H. Thwaite und F. Gardner (D. R. P. Nr. 111 290) besteht aus dem Gehäuse *a* (Fig. 47), welches mit dem Zuleitungsrohr *b* verbunden ist und an seinem oberen Rande einen Flüssigkeitsverschluss *m* trägt, in welchen die glockenförmig gestaltete Erweiterung *k* des Aufsatzes *g* taucht. Von der Decke des letzteren ist das Gestell *i* zur Aufnahme des Filtermaterials nach abwärts geführt, dessen Aussen- und Innenwandungen aus durchlochtem Blech oder aus Drahtgewebe bestehen. In dem Raume zwischen Innen- und Aussenwandung ist das beispielsweise aus Sägemehl bestehende Filter-

Fig. 47.



material aufgespeichert, und es hat die Anordnung der Innenwandung den Vortheil, den Durchtritt der zu filtrirenden Gase nach dem Ableitungsrohr zu erleichtern. Der Aufsatz *g* ist mit dem Ableitungsrohr *h* verbunden, dessen glockenförmige Erweiterung *l* ebenfalls in einen Flüssigkeit enthaltenden ringförmigen Behälter *n* eintaucht, so dass also Aufsatz *g*, Filtergestell *i* und Ableitungsrohr *h* zum Zweck des Reinigens oder des Auswechselns des Filtermaterials mittels Flaschenzuges hochgehoben werden können. Durch das gleichzeitige Eintauchen des Aufsatzes *g* und des oberen Theiles des mit ihm verbundenen Ableitungsrohres *h* in Flüssigkeitsverschlüsse kann in leichter Weise durch das Anheben der genannten Theile der Innenraum des Filters und das Ableitungsrohr einer Reinigung unterzogen werden, ohne dass es vorher nothwendig wäre, Schraubenverbindungen oder andere geeignete Verbindungsmittel zu lösen, wobei beim Senken dieser Theile die Verbindung zwischen Filter und Ableitungsrohr in selbstthätiger Weise wieder hergestellt wird.

Die Gasreinigungsvorrichtung für Hochofengichtgase von J. Schmalz (D. R. P. Nr. 110547) hat ein nach Art eines Paternosterwerkes in einem mit einem Zuleitungsrohre für das unreine Gas versehenen, zum Theile mit Wasser gefüllten Behälter bewegtes Schöpfwerk, dessen Gefässe bei ihrer Abwärtsbewegung das Gas unter Wasser bringen und es an der tiefsten Stelle ihrer Bahn in Folge Richtungswechsels in einen theilweise mit Wasser gefüllten, unten offenen, oben geschlossenen, mit einem Gasableitungsrohre verbundenen Schacht zwischen den Schöpfwerktrommeln austreten lassen, in dem das Gas bei seinem Aufsteigen, durch Siebe zertheilt, in innige Berührung mit dem Wasser gebracht und gereinigt wird.

Druckregler für Gichtgase von E. Mayrisch (D. R. P. Nr. 114838).

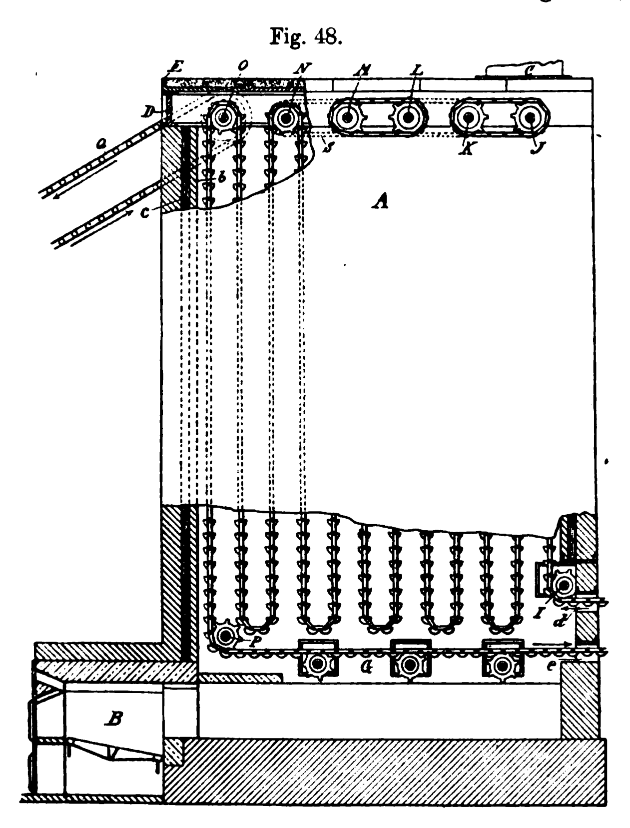
Hochofengase für Gaskraftmaschinen. Nach Osann (Z. Ingen. 1900, 886) sind die Ansichten über die richtige Ausführung der Gasreinigung sehr verschieden. Die Schwierigkeiten liegen in der ungeheuren Menge des Staubes und darin, dass ein Theil desselben so leicht ist, dass er sich allen Bestrebungen, ihn niederzuschlagen, entzieht. — Die Einführung einer Gasreinigung, die zunächst den Staub an Wasserdampfnebel bindet, um ihn dann durch Wasserstaub niederzuschlagen, findet in der Umständlichkeit und hauptsächlich darin ihr Hinderniss, dass die Gase durch starke Wasserdampfaufnahme zu viel Heizkraft einbüssen. Versuchsergebnisse des Theisen'schen Verfahrens, das den Staub mit Hilfe der Centrifugalkraft zusammen mit Wasser gegen die Wände eines Cylinders drücken will, um das staubgeschwängerte Wasser unten abfliessen zu lassen, sind noch nicht veröffentlicht. — Mit Erfolg sind einfache Koksscrubber mit mässiger Wasserrieselung und trockene Sägemehlfilter vor den Gichtgasmotoren angewendet, nachdem die Gase in weiten und langen Leitungen und grossen Reinigungskästen gründlich gereinigt sind, soweit man überhaupt die Gase auf trockenem Wege

reinigen kann. Man rechnet, dass man etwa 6 bis 10 g Gichtstaub auf 1 cbm Gas durch trockene Reinigung niederschlagen kann, weitere 2 g durch Anwendung nasser Reinigung; was dann noch in den Gasen verbleibt, scheint nach den bisherigen Erfahrungen unbedenklich für den Gasmotorbetrieb zu sein. Der Differdinger 60 Pf.-Gasmotor ist sogar ohne besondere Reinigung der Gase vor dem Motor gut gelaufen. 1 Stundenpferd erforderte 2,5 cbm Gas. — Müller (Stahleisen 1900, 415) gibt folgende Berechnung: Angenommen es sei eine Gasmenge vorhanden, die bisher, unter den Dampfkesseln verbrannt, eine Dampfmenge erzeugt für rund 1000 Pf. Bei den Maschinen, wie man sie allgemein auf den Hüttenwerken findet, werden für die effective Stundenpferdekraft 10,5 k Dampf sicher verbraucht, welche zu ihrer Erzeugung 10,5 . 665 : 700 = 10,0 cbm Gas gebrauchen. Mit dieser Gasmenge erzeugt man in den Gasmaschinen 10 : 2,7 = 3,7 Pferdekraftstunden, also mit dem gesammten zur Verfügung stehenden Gas 3700 gegen 1000 vorher. Bei heutigen Kohlenpreisen stellt sich der Kohlenantheil bez. Gasantheil an den Selbstkosten einer Jahrespferdekraft auf etwa 80 bis 100 Mk., und wenn man aus der Gasmenge 2700 Pf. mehr gewinnen kann als vorher, so bedeutet das einen Gewinn von 220 000 bis 270 000 Mk. jährlich.

Ofen zum Brennen von Erzbriketts von Th. A. Edison (D. R. P. Nr. 111 768). Der Heizraum *A* (Fig. 48) des Ofens wird durch eine lothrechte Kammer von ungefähr rechteckigem Querschnitt gebildet. Die senkrechten Seitenwände bestehen aus gewöhnlichem Ziegelsteinmauerwerk *a*, welches auf der Innenseite mit feuerfestem Mauerwerk *b* unter Zwischenfügung von Asbest *c* oder anderem Isolirmaterial ausgefüttert ist. Unter der Kammer und am einen Ende derselben befindet sich die Feuerung *B*, welche die Verbrennungsproducte der ganzen unteren Seite des Brennraumes zuführt. Durch einen Zug *C* am oberen Ende der Kammer werden die Gase abgeleitet. Dem Ofen wird sowohl über als unter den Roststäben Luft zugeführt. Am oberen Theile der Seitenwände sind I-Träger *D* angebracht, welche die aus Platten *E* bestehende Abdeckung des Ofens tragen, die zur Herstellung vollkommener Isolirung mit Sand bedeckt sind. Die Briketts werden durch Eimer oder Becher *F* aufgenommen, die aus Blech bestehen und passend durchlöchert sind, wie dargestellt, um den Durchfluss der heissen Gase durch die Brikettbeschickung jedes Eimers zu gestatten. Die Eimer sind U-förmig im Querschnitt und an den Enden durch halbkreisförmige Metallplatten geschlossen, welche an Drehzapfen aufgehängt sind. Diese Drehzapfen verbinden die Glieder zweier endloser Ketten *G* und *H*. Die Ketten *G* und *H* treten in die Rückwand des Ofens am unteren Ende durch eine passende Oeffnung *d* ein, laufen über Führungskettenräder auf einer Welle *I*, die im Ofen gelagert ist. Dann gehen die Ketten aufwärts in den oberen Theil des Ofens und über Kettenräder auf einer Welle *J*, die aus dem Ofen herausragt. Nach dem Passiren der letzteren Kettenräder hängen die Ketten in einer losen Schlinge bis

nahe an den Boden der Heizkammer herab und gehen dann über Kettenräder auf einer Welle K am oberen Theil des Ofens. In derselben Weise ist die Kette über Kettenräder auf Wellen LMN und O geführt, wobei

Fig. 48.



sie zwischen diesen Wellen frei hängt. Nach dem Passiren der letzten Kettenräder auf der Welle O geht die Kette abwärts in den Untertheil des Ofens um die Kettenräder auf einer Welle P herum und dann horizontal weiter durch eine passende Oeffnung e in der Rückwand des Ofens. Hier werfen sie ihre Beschickung auf ein Förderwerk, welches die fertigen Briketts weiter verarbeitet.

Zur Erzeugung von Eisen unmittelbar aus den Erzen wird nach O. Thiel (D. R. P. Nr. 109 177) bei einem mit einer Gas-Regenerativfeuerung versehenen Ofen (z. B. einem Martinofen) mit dicht schliessenden Arbeitsthüren und möglichst undurchlässigem Mauerwerk, dessen Gas- und Luftkammern gut abgeschlossen werden können, damit keine Luft in den Ofenherd dringen kann, in der Vorderwand statt der sonst gebräuchlichen mittleren Thüröffnung eine runde Oeffnung hergestellt. An diese schliesst sich ein ausgemauerter Rohrstutzen an,

der mit einer ausgemauerten, zu einem Wärmespeicher führenden Gasleitung in Verbindung steht. In dem Wärmespeicher wird das von den Generatoren kommende, in den Ofen zu leitende Gas auf eine Temperatur von 1000° und höher erhitzt. Man kann auch an den Rohrstutzen noch eine Kalt-Gasleitung anschliessen, um so durch Mischen beliebige Temperaturgrade erreichen zu können. Der Rohrstutzen wird unter einem solchen Winkel angebracht, dass das Gas gezwungen wird, nach unten über den Herd des Ofens zu streichen. Die Abführung der Gase erfolgt durch die Rückwand des Ofens, und zwar in Rücksicht auf den Abstich durch zwei zu beiden Seiten desselben befindliche Oeffnungen, die zusammen den gleichen oder besser einen etwas grösseren Querschnitt haben wie die Oeffnung in der Vorderwand. Beide Oeffnungen sind durch Stutzen mit einer Rohrleitung verbunden, durch welche die bei der Reduction gebildeten, sowie die zugeleiteten, ihrer Wärme zum Theil beraubten Gase abgezogen und weiterer Verwendung zugeführt werden. So wird ein Theil derselben zur Erzeugung der Wärme dienen, die dem Gase, das in den Ofen geleitet werden soll, in dem Wärmespeicher zugeführt werden muss. In der zu- und abführenden Gasleitung sind Ventile anzubringen, durch welche der Gasdruck geregelt werden kann. Es muss nämlich im Ofen immer ein kleiner Ueberdruck herrschen, so dass der Zutritt der Luft durch irgend welche Undichtigkeiten vollständig ausgeschlossen ist. — Man denke sich den Martinofen in voller Hitze z. B. nach dem Abstechen. Ungefähr $^3/_4$ des Zuschlags werden sofort eingesetzt und wird darauf eine scharfe Hitze gegeben. Die Gas-Regenerativfeuerung wird dann abgestellt. Es erfolgt jetzt möglichst rasch das Einsetzen der Mischung von Erz, Kohle und dem Rest des Zuschlags. Eine etwa belästigende starke Gasentwickelung während des Einsetzens wird durch Oeffnen des Kaminschiebers beseitigt. Nach dem Einsetzen werden die Arbeitsthüren dicht geschlossen. Es findet nun ein Temperaturausgleich zwischen den Ofenwänden und dem Einsatz statt, der sich durch eine Entwickelung von Kohlenoxyd geltend macht, indem etwas Erz reducirt wird. Diese Gasentwickelung wird jedoch bald nachlassen, die Temperatur wird im Ofen sinken. Jetzt lässt man das hocherhitzte reducirende Gas in den Ofen treten. Die Temperatur steigt, es tritt energische Reduction ein. Die Reduction ist nie eine vollständige, indem nur eine ganz genau vorgeschriebene, der Menge und der Zusammensetzung des zu verwendenden Roheisens entsprechende Menge an Sauerstoff entfernt werden darf. Es muss so viel Sauerstoff zurückbleiben, dass die Verunreinigungen des Roheisens oxydirt werden können, wodurch so viel Wärme erzeugt wird, dass das Eisen des Erzes zur Lösung gebracht wird, sowie die Verunreinigung des Erzes sich mit dem Zuschlag zu flüssiger Schlacke vereinigen. Hat man den gewünschten Grad der Reduction erreicht, so unterbricht man die Zuführung von Gas, lässt in den Ofen flüssiges Roheisen laufen, schliesst den Ofen und lässt wieder erhitztes Gas in denselben treten, und zwar so lange, bis das reducirte Eisen aufgelöst ist und sich eine

Schlacke gebildet hat bez. bis eine Wiederoxydation von reducirtem Eisen ausgeschlossen ist. Dann stellt man das Gas ganz ab und setzt die Gas-Regenerativfeuerung in Betrieb. Die Zeit, die dies Verfahren benöthigt, ist verschieden und richtet sich in erster Linie nach dem Procentsatz an Erz. Sie dürfte jedoch, selbst bei hohen Erzsätzen, 2 bis 3 Stunden nicht überschreiten. — Das Weitere ist Martinbetrieb. Auf diese Weise soll man 50 Proc. des Eisens einer fertigen Post und mehr direct aus Erzen je nach der Beschaffenheit derselben gewinnen.

Zur directen Eisengewinnung mit bestimmtem Kohlenstoffgehalt wird nach J. Landin (Oesterr. Bergh. 1900, 359) Erz- und Kohlenpulver mit solchen kohlenwasser- und stickstoffhaltigen Stoffen gemengt, die nach Pressung des Gemenges bei einer Hitze von 400 bis 500° die Sinterung desselben zu einer homogenen glasartigen Masse veranlassen. Der Kohlenzusatz wird so gross bemessen, dass derselbe mit der vom Erhitzen der CH- und Stickstoffhaltigen Stoffe übrigbleibenden Kohlenstoffmenge nach den bekannten Berechnungen genau dazu genügt, das Eisen aus dem Erz zu reduciren und ihm den verlangten Kohlenstoffgehalt zu verleihen. Ausserdem mengt man vor dem Brikettiren der Masse ebenfalls in Pulverform sowohl die zur passenden Schlackenbildung als zur Beseitigung des etwaigen Phosphor- und Schwefelgehaltes nöthigen Zuschläge bei. Die Briketts brauchen also lediglich erhitzt zu werden, um ein reines Product mit verlangtem Kohlenstoffgehalt zu ergeben.

Directe Eisen- und Stahlerzeugung will C. Otto (Chemzg. 1900, 1033) unter Druck ausführen.

Verfahren zur Darstellung von Metallen durch Reduction mittels Gase (z. B. Kohlenoxydgas), bei dem sich auf zwei entgegengesetzten Seiten des Erzes glühende Kohle befindet, welche die durch Reduction zerlegten Gase beim Durchstreichen regenerirt, von Ferrum (D. R. P. Nr. 114 999) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Gase zwischen Erz und Kohle pendelnd hin- und herbewegt werden (um abwechselnd das Erz zu reduciren und um durch die glühenden Kohlen geleitet sich wieder zu regeneriren).

Herstellung von Phosphoreisen aus phosphorsäurehaltiger Eisenschlacke. Wenn nach Wieczorek (D. R. P. Nr. 111639) ein Gemisch von Kohle und Thomasschlacke im elektrischen Ofen erhitzt wird, so tritt, vorausgesetzt, dass das Bad einen genügenden Gehalt an Metall (Eisen und als ständigen Begleiter Mangan) besitzt, nicht eine Sublimation des Phosphors ein, sondern der Phosphor wird von dem Metall (Fe, Mn) als Phosphin gebunden. Die Reaction lässt sich für Eisenphosphin durch folgende Gleichung, welche für den Hauptbestandtheil der Thomasschlacke, Tetracalciumphosphat, gewählt ist, erklären:

$$P_2O_5 . 4CaO + 6Fe + 17C = 4CaC_2 + Fe_6P_2 + 9CO.$$

Das Metallphosphin soll verwerthbar sein für metallurgische Processe verschiedener Art, insbesondere mag auf die Verwerthbarkeit

des Eisenphosphins zum Thomasstahlprocess hingewiesen werden, indem durch den Zusatz desselben phosphorarmes Roheisen convertirfähig gemacht werden kann.

Vanadin in Roheisen. Nach L. Blum (Stahleisen 1900, Sonderabdr.) ergab die Untersuchung einer Schlackenhaut, welche sich als dunkle, spröde, blatternartige Absonderung auf der Oberfläche von manganfreiem Thomaseisen, das ausschliesslich aus Luxemburger Minetten erblasen war, gebildet hatte, die Gegenwart grösserer Mengen Vanadinsäure. Die Analyse der erwähnten Substanz ergab folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	8.40 Proc.
Eisenoxydul	74.86
Manganoxydul	3,26
Schwefel	0,44
Phosphorsäure	9,94
Vanadinsäure	2,56

Das Roheisen selbst, von welchem die Kruste herrührte, enthielt nur 0,015 Proc. Vanadium. Allerdings finden sich beim Thomasroheisen O. M. alle Bedingungen vereinigt, welche die Anreicherung des Vanadinsäuregehaltes in der beim Erkalten desselben von der Oberfläche sich lostrennenden Schlackenhaut begünstigen: der Siliciumgehalt dieses Roheisens übersteigt selten 0,6 Proc.; dessen Mangangehalt schwankt zwischen nur 0,4 bis 0,5 Proc. und sein Schwefelgehalt beträgt stets unter 0,15 Proc. Die während des Abstiches an der Luft durch atmosphärischen Sauerstoff leicht oxydirbaren Stoffe sind demnach nur in schwachen Mengen vorhanden, so dass dadurch die Gesammtmenge der sich bildenden Haut bedeutend geringer ist, wie z. B. bei grauem Roheisen mit höherem Siliciumgehalte, oder bei Thomaseisen mit mehreren Procenten Mangan. — Immerhin wäre dieses Nebenerzeugniss des Hüttenbetriebes in Folge seines hohen Vanadinsäuregehaltes geeignet, als Ausgangsmaterial für die technische Darstellung der Vanadiumverbindungen zu dienen.

Anflug aus Kieselsäure auf Roheisen entstand nach Fachenthal (Stahleisen 1900, 553) dort, wo die Masseln heiss auseinander gebrochen waren, und überzog die gesammte Bruchfläche, oft waren dieselben so vollständig überzogen, dass es aussah, als wären sie mit weisser Farbe angestrichen, meist jedoch fand sich dieser Ueberzug in kleinen Kügelchen und dünnen Blättchen vor. Wurde das Eisen zu heiss gebrochen, so fand man den Anflug auf den Eisentröpfchen und auf der Sandrinde des Masselbetts vor. Die von Shimer ausgeführten Analysen ergaben:

SiO_2	94.87
Eisenoxyd	0.98
Manganoxyd	0.25
Kalk	—
Magnesia	—
Titansäure	0.95
Glühverlust	2.87

Der Hochofen, bei dessen Product dieser Anflug auftrat, ging auf Bessemer-Roheisen, dessen Analysen in folgender Tabelle angegeben sind:

	I Proc.	II Proc.	III Proc.	IV Proc.
Phosphor	0,084	0,080	0,079	0,084
Silicium	1,440	1,000	0,840	0,570
Schwefel	0,042	0,068	0,061	0,116
Mangan	0,174	0,173	0,161	0,121
Graphit	2,970	2,810	2,808	2,520
Gebundener Kohlenstoff	1,020	1,200	1,182	1,450
Titan	0,055	0,027	0,032	0,019

A. Ledebur (das. S. 582) führt diese Bildung auf verbranntes Schwefelsilicium zurück.

Transportgefäss für heisse Schlacken der Jünkerather Gewerkschaft (D. R. P. Nr. 116 254) ist dadurch gekennzeichnet, dass im Boden des Gefässes ein besonderes centrales Bodenstück eingelagert ist, welches vermittels einer Schraubenspindel vorgeschraubt werden kann, um den erstarrten Schlackenkuchen von den Gefässwänden abzureissen.

Schwefelfreie Schlackenwolle. A. D. Elbers (Iron Rev. 1900) empfiehlt Hochofenschlacke mit 15 Proc. Kalk in Kupolofen nieder zu schmelzen und dann in Wolle zu verwandeln; der Schwefelgehalt wird dadurch von 1 auf 0,3 Proc. ermässigt. Oder die Schlacke wird mit etwas Gyps eingeschmolzen:

$$3CaSO_4 + Ca(Mg, Fe)S = 3CaO + Ca(Mg, Fe)O + 4SO_2.$$

Die schweflige Säure wird durch die Gebläseluft entfernt, da die Atmosphäre im Kupolofen genügend oxydirend ist, um ihre Reduction zu verhindern. — Hochofenschlacke kann mit der etwa gleichen Brennstoffmenge umgeschmolzen werden, wie Roheisen, aber das Ausbringen ist nur $^1/_{10}$ so gross, d. h. 350 bis 500 k in der Stunde für einen 1100 cm-Kupolofen. Eine Hitze dauert 12 bis 24 Stunden, während welcher Zeit das geschmolzene Material ununterbrochen ausfliesst. Der Abstich sollte nicht mehr wie 21 bis 28 cm im Durchmesser haben, weil gute Wolle nicht aus einem dickeren Strom erblasen werden kann, auch nicht, wenn man etwa gleichzeitig den Dampfstrahl entsprechend verstärken würde. Der Dampfdruck sollte 36 bis 40 k auf 28 qc nicht überschreiten.

Ausnutzung der Wärme geschmolzener Schlacke zur Winderhitzung ist nach H. Lang (Eng. Min. 69, 493) nur da vortheilhaft, wo Koks sehr theuer ist.

Constitution der Eisenschlacken. Nach v. Jonstorff (Iron Steel Inst. 1900) kommen Amphibolit, Feldspath, freie Säuren und freie Oxyde in Schlacken nicht vor. Alkalifeldspath kann wegen Mangel

an Alkalien nicht vorkommen, und an Stelle von Anorthit und Labradorit finden sich Melilith und Gehlenit. Hieraus folgt, dass freie Sesquioxyde und freie Kieselsäure als Schlackenbestandtheil ausgeschlossen sind. Der eine Schlackenbestandtheil muss ein Metasilicat sein. Die beiden Minima entsprechen den Erstarrungspunkten eutektischer Mischungen. Vogt hatte bereits das Vorkommen einer Menge Metallsilicate in den Schlacken nachgewiesen. Die beiden eutektischen Mischungen sind Silicate, zunächst Orthosilicate.

Eisengiesserei. Düse zur Entkohlung von flüssigem Roheisen im Vorherde eines Kupolofens mittels in ihrer Richtung wechselnder, auf das Roheisen geblasener Windstrahlen von A. Storek (D. R. P. Nr. 110371) ist dadurch gekennzeichnet, dass die in der Mitte des Vorherdes über der Oberfläche des Eisens befindliche senkrechte Düse zwecks gleichzeitiger Bestreichung der gesammten Eisenoberfläche drehbar gelagert ist und einen erweiterten, nach oben geschlossenen Kopf mit schräg nach unten gerichteten Schlitzen von verschiedener Neigung besitzt.

Verschmelzen von Eisenspänen. Nach C. Caspar und J. G. Mailänder (D. R. P. Nr. 115069) werden die von Schmutz, fremden Metallen und anderen Beimengungen möglichst befreiten Späne (Rost, wenn er nicht zu stark auftritt, ist unschädlich) durch ein Eisendrahtsieb (von etwa 3 mm Maschenweite) gesiebt; was davon nicht durchfällt, wird gepocht und abermals durch dasselbe Sieb gesiebt. Dann wiegt man von diesen gesiebten Spänen eine Menge von 190 k ab und gibt dazu 10 k grobgepulvertes Ferrosilicium von 12 Proc. Siliciumgehalt, welches aber so wenig wie möglich Mangan enthalten soll. (Es kommen also 5 k Ferrosilicium auf 95 k Metallpulver.) Nun schüttet man diese 200 k Metallpulver auf eine grosse, etwa 4 mm starke Blechtafel und bildet aus diesem Pulver mit einer Schaufel einen ringförmigen Haufen, in dessen Innenraum man 16 *l* Steinkohlentheer schüttet, und lässt man alles rasch und gut durch einander arbeiten, ähnlich wie beim Bereiten von Betonmasse. Dies ist in wenigen Minuten geschehen und die Masse hat dadurch die Consistenz eines plastischen Formsandes erhalten. Sie wird nun mit der Schaufel in entsprechende eiserne Formen gefüllt und mit dem Schaufelrücken darin festgeschlagen, worauf man diese Formen sammt der Masse in einen kirschroth glühenden Flammofen bringt, in welchem die Theergase sofort zu brennen anfangen und ihn weiter heizen. Zeigt sich eine solche Form kirschroth glühend und entwickelt keine brennenden Gase mehr, so wird sie aus dem Ofen genommen und gestürzt, worauf die gebrannte Masse als festes glühendes Stück herausfällt, das einfach in den Kupolofen, Martinofen o. dgl. zum Verschmelzen geworfen wird. Die zurückbleibende Theerkokskohle, welche sich nach dem Verbrennen der übrigen Theerbestandtheile bildet, backt stark und bildet in Folge dessen ein sehr festes Bindemittel für die Späne, welches fast aus reiner Kohle besteht und deshalb letztere vor Oxydation beim Schmelzen im Ofen schützt, ja sogar unter Um-

ständen noch etwas mehr Kohlenstoff in das geschmolzene Gusseisen bringt. Das zugesetzte Ferrosilicium verhindert, dass der so werthvolle Siliciumgehalt der Späne, welcher das Gusseisen dicht und grau macht, sich durch Oxydation beim Schmelzen verringert.

Tiegelofen von A. Friedeberg (D. R. P. Nr. 110 787). Der mit einem Eisenmantel *a* (Fig. 49) umkleidete Ofen *b* hat einen beweglichen Boden *d*, auf dem der Tiegel *h* fest aufgestellt ist. Der untere Theil des Ofens ist umgeben von dem Windkasten *e*, aus welchem die Gebläseluft durch die enger und weiter stellbaren Kanäle *g* in das um den Tiegel *h* gelagerte Brennmaterial eindringt, um alsdann durch die Verschlusslöcher *p* den Ofen zu verlassen. Der ganze Ofen mit dem Tiegel ist in bekannter Weise um Zapfen kippbar.

Vereinigter Tiegel- und Kupolschmelzofen von A. Piat (D. R. P. Nr. 110 965). Der Ofenkörper besteht aus mehreren auf einander gesetzten Theilen, die wie gewöhnlich aus feuerfestem mit einem Eisenmantel umgebenen Material bestehen zum Zweck, bei nöthig

Fig. 49.

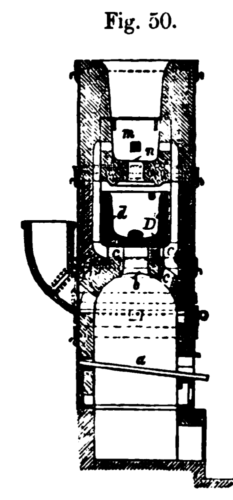


Fig. 50.

werdender Ausbesserung nur den jeweiligen Theil durch einen neuen zu ersetzen. Im Ofen befindet sich unten der Feuerungsraum mit dem Rost *a* (Fig. 50). Auf dem darüber gemauerten Gewölbe ist der Tiegel *d* aufgestellt, zu welchem die Heizgase und Flammen durch Kanäle *b* und *c* gelangen. Ueber dem Tiegel nun befindet sich der eigentliche Schmelzraum *m*, aus dem das geschmolzene Metall durch die Oeffnung *n* in den Tiegel tropft, aus welchem es alsdann durch eine Abstichöffnung abgezogen werden kann.

Gussform zur Herstellung gasfreier Blöcke, insbesondere von Gussstahl, von E. Hammesfahr (D. R. P. Nr. 109 123) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Formwandung eine grosse Anzahl feiner Durchbohrungen besitzt, zu dem Zweck, bei dem Pressen des

Metalles ein möglichst vollständiges Austreten von Gas aus dem Forminnern zu erreichen.

Die Ursachen des Entstehens von Fehlgüssen bespricht F. Wüst (Stahleisen 1900, 1042).

Hartlöthen von Gusseisen. Nach F. Pich (D. R. P. Nr. 110 319) wird im offenen Schmiede- oder Gebläsefeuer Gusseisen in der Weise hart gelöthet, dass die zusammenzulöthenden Flächen mit einem Gemisch aus solchen Sauerstoffverbindungen der Metalle (Kupfer, Eisen oder Silber), welche geeignet sind, dem Gusseisen Kohlenstoff zu entziehen, und einem Metalloxyd absorbirenden Flussmittel (Borax, Glas, Wasserglas u. s. w.) umgeben oder bedeckt, der Rothglühhitze ausgesetzt und mit dem zum Löthen dienenden Metall in Verbindung gebracht werden.

Flusseisen, Stahl. Beschickungsvorrichtung für Martinöfen der Gutehoffnungshütte (D. R. P. Nr. 113 027). Eine rinnenförmige Mulde wird auf einem Wagen durch eine Druckvorrichtung bis zum Eintritt in die Arbeitsthür des Ofens vorgeschoben, worauf der Druckkolben das Beschickungsmaterial in den Ofen ausstösst und bei seinem Rückgange die Mulde in ihre Anfangsstellung zurücknimmt.

Schaukelofen von A. Tropenas (D. R. P. Nr. 113 864) besteht aus einem z. B. eiförmigen Theil *a* (Fig. 51 u. 52), an welchem ein Ansatzbehälter *b* abnehmbar angeordnet ist. In diesem Theil *b* wird

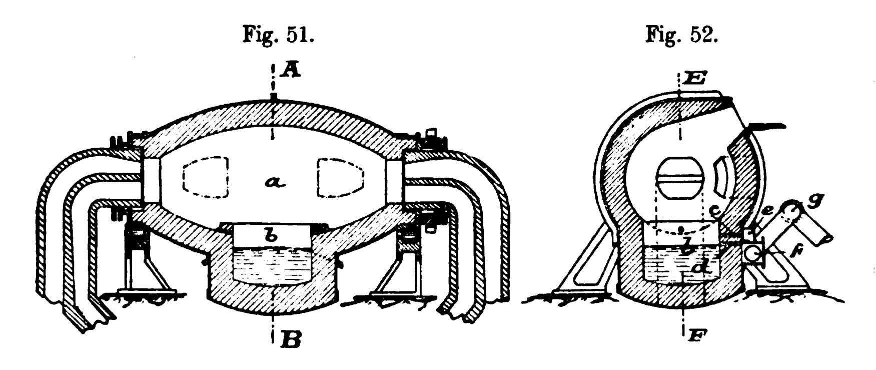


Fig. 51. Fig. 52.

das vorher eingeschmolzene Roheisen mittels Pressluft von geringem Drucke entkohlt. Der Ansatzbehälter *b* besteht aus einem Mantel aus Stahl oder Eisen von cylindrischer oder anderer Form und ist mit einer feuerfesten Auskleidung versehen. An der Vorderseite des Behälters sind zwei Reihen von Düsen *c* und *d* angeordnet, welche in die Windkästen *e* und *f* münden. Der untere Kasten *f* ist durch ein bewegliches Rohr *g* mit einem Gebläse verbunden. Die beiden Windkästen *e* und *f* können unter einander mittels einer mit Ventil versehenen Röhre in Verbindung treten. Das Ventil gestattet, die Verbindung je nach Er-

fordern herzustellen oder abzustellen. Das erwähnte Ventilrohr ist in den Zeichnungen nicht dargestellt. — Man führt in den Behälter *b* so viel flüssiges Roheisen ein, dass sein Spiegel ungefähr an den unteren Rand der Düsen *d* reicht. Dann wird das Gebläse in Thätigkeit gesetzt; die Luft geht nur durch die unteren Düsen *d*, während die Verbindung nach dem Kasten *e* geschlossen ist. Gegen Ende der Entkohlung öffnet man das Ventil, welches den Kasten *f* der unteren Düsen mit dem Kasten *e* der oberen Düsen verbindet, so dass ein Theil der Luft gleichzeitig durch die oberen Düsen *c* eintreten kann. Das aus dem Metallbade entweichende Kohlenoxyd begegnet den Luftströmen, welche aus den oberen Düsen *c* kommen, und wird in Kohlensäure übergeführt, wodurch eine Steigerung der Temperatur stattfindet. Die unteren Düsen *d* haben zweckmässig kreisförmigen Schnitt, während die oberen Düsen *c* abgeplattet sind. Nach genügender Entkohlung des in dem Ansatzbehälter enthaltenen Roheisens dreht man den Ofen so weit, dass die Düsen von der an der Oberfläche des Metallbades gebildeten Schlackenschicht frei werden, stellt das Gebläse ab und bringt das Metallbad durch entsprechende weitere Drehung des Ofens in den eiförmigen Theil *a*, wo in bekannter Weise die Weiterverarbeitung erfolgt.

Kippbare Martinöfen sind nach P. Eyermann (Stahleisen 1900, 310) beachtenswerth. Das Bessemerverfahren hat den Vortheil, dass man mit einer einzigen Birne etwa 6 bis 10mal so viel Stahl in derselben Zeit herstellen kann, wie mit einem Martinofen. Der Martinprocess, besonders der mit Recht beliebte basische, hat gegenüber dem Blaseverfahren den Vortheil, dass man in Folge seiner langen Dauer immer gleichwerthiges und den chemischen Anforderungen stets genügendes Material liefern kann, da das Laboratorium im Stande ist, rasch genug die chemischen Analysen ausführen zu können. Man ist daher nicht nur auf mechanische Proben und optische Beobachtungen wie beim Blasen angewiesen. Dagegen erreicht man mit einem Martinofen höchstens 120 t Erzeugung im Tag, so dass eine Birne etwa 5 bis 8 Martinöfen entspricht. In den dadurch so sehr verminderten Gestehungskosten liegt wahrscheinlich der Grund, warum der Martinprocess den Blaseprocess noch nicht verdrängt hat. — Beachtenswerth ist der sog. Verbundofen (Fig. 53 u. 54 S. 118), welcher auf Rollen *a* bewegt wird; das Gas tritt bei *O* ein. Innen ist der Apparat mit vier verschiedenen gewölbeartigen Mauern zugesetzt. Zwei davon dienen als Herdböden und erstrecken sich durch die ganze Länge des Ofens. Herd *I* ist schmaler und mit Düsen *d* wie ein Converter ausgerüstet. Die Düsen werden so vertheilt, dass sie nur zwei oder drei Reihen bilden, die eng aneinander liegen, damit nicht ein Einfliessen von heissem Metall stattfinde. Entlang des Herdes ist an der Aussenseite der Windkasten *W* angebracht. Durch das Ansatzrohr *R* wird die Luft eingeblasen. — Will man nun flüssiges Roheisen für den Martinprocess vorblasen, so wird der Ofen in eine solche Lage gekippt, dass die

Schnauze S_1 wagrecht liegt. Hierauf wird bei R ein bewegliches Schlauchrohr R_1 angeschraubt und der Gebläsewind eingelassen. Es wird entweder direct in den Verbundofen abgestochen oder man benutzt eine Pfanne und entleert dann diese. Es wird also schon Luft in das sich

Fig. 53.

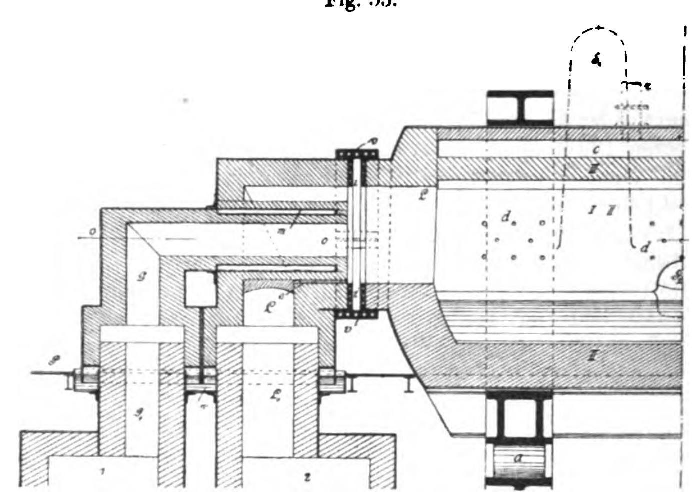
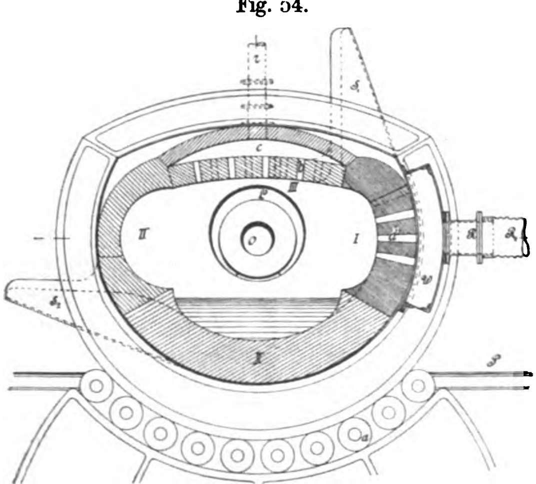


Fig. 54.



durch das Einfliessen bildende Roheisenbad geblasen. Hierbei erhitzt sich das Bad in Folge des Verbrennens von Phosphor oder Silicium. Für Roheisen, welches diese Bestandtheile nicht in genügenden Mengen enthält, hat der Verbundofen den Vortheil, dass man ihn gleichzeitig heizen kann, wodurch ein Teigigwerden oder Erstarren der Masse ausgeschlossen ist. Letzteres ist bei den anderen Arten des Vorfrischens für solche Eisengattungen zu befürchten. Tritt nun eine Erhitzung des Bades ein, so wird die Feuerung durch Abschliessen der Gas- und Luft-Eintrittskanäle O und L unterbrochen. Das Gewölbe IV schliesst den Ofen nach aussen ab, so dass keine Hitze verloren geht.

Die beim Blasen entstehenden Gase nehmen ihren Weg durch die Wärmespeicher *1* und *2* nach der Esse. Voraussichtlich dürfte es genügen, nur so kräftig zu blasen, dass sich die Oberfläche des Bades in einer Art sanfter Wellenbewegung befindet. Material, das sich während des Blasens am Gewölbe *IV* ansetzen würde, wird beim nachfolgenden Herdprocess wieder abgeschmolzen werden. Die sich bildende Schlacke kann während des Blasens durch die Schnauze S_1 abgezogen werden. Ist der Process so weit vorgeschritten, dass man das Blasen unterbrechen kann, so wird der Ofen in die gezeichnete Lage gedreht. Dabei fliesst das vorgefrischte Eisen von dem Boden *I* nach dem Boden *II* über und der Wind wird rasch abgestellt, um das Abkühlen und Abbrennen des Materials möglichst zu vermindern. — Damit beginnt der eigentliche Martinprocess in gewöhnlicher Art, d. h. es wird hauptsächlich noch weiter entkohlt und Gradirung nach Qualitäten oder Rückkohlung vorgenommen. Zuschläge wie Erze, Schrott und Specialroheisen können durch die Schnauze *S* oder andere Oeffnungen, welche zu diesem Zwecke in dem Gewölbe *III* vorhanden sind, entweder durch eine schiefe Rutsche oder sonst eine Vorrichtung eingebracht werden. *III* ist ein Deckengewölbe gewöhnlicher Construction; man kann es aber auch so ausbilden wie gezeichnet. Durch die Löcher *b* kann kalte oder heisse Luft eingeblasen werden. Dies hat nicht allein den Zweck, die Wärmestrahlen mehr auf das Bad zu richten, sondern dient auch noch als eine Art Luftzuführung, wenn man den Verbrennungsprocess des bei *O* eintretenden Gases beeinflussen wollte. Für diesen Fall muss noch ein abgeschlossener Raum *c* vorhanden sein, in den diese Luft durch das Rohr *r* eingeblasen wird. Das Rohr *r* wird dann von Fall zu Fall, je nach Bedarf, angeschlossen. Die Anordnung der Herde *I* und *II* hat noch den Vortheil, dass man einen sauer und den andern basisch zustellen kann. Dies wird besonders dort wichtig sein, wo man einerseits in Folge der Rohstoffe auf den sauren Blaseprocess, andererseits der Qualitätsfrage halber auf den basischen Herdprocess, wie in Amerika, angewiesen ist. Der Uebergang von einem Process zum andern bedarf also keiner Zwischenpfanne, wie dies für solchen Zweck bisher üblich war. — Durch die excentrische Anordnung des Lufteintrittskanals beim Verbundofen wird erreicht, dass die heisse Luft in grosser Menge über dem Gase eintritt, wodurch eine gute Mischung entsteht. Auch wird dadurch das Eisenbad näher an die Kanalöffnungen *O* und *L* gerückt. Der Höhenunterschied zwischen Gewölbe *II* und *III* ist möglichst gering gehalten, um die strahlende Wärme besser auszunützen. — Der Gaskanal *O* kann durch das innerlich wassergekühlte Rohr *m*, das auch zugleich als Festigkeitsconstruction dient, sehr nahe an das Bad herangerückt werden. Diese Rohrlänge hängt natürlich nicht allein von der jeweiligen Verbrennbarkeit des Gases ab, sondern auch von dem Druck, mit welchem es einströmt. Ergibt der Betrieb ein zu starkes Abschmelzen der Steine des Gaskanals an dieser Stelle, so wird man das Rohr möglichst kurz halten und dasselbe eventuell bis zu seinem Eintritt

in den Luftkanal verkürzen. — Die Stirnflächen des Spaltes *i* sind mit wassergekühlten Gussplatten versehen; *i* muss ziemlich breit sein und auch den Längsdehnungen des Ofens Rechnung tragen. Um den Luftzutritt durch den Spalt möglichst zu vermindern, ist ein zweitheiliges, wassergekühltes Verschlussstück *V* angebracht. Dasselbe wird durch irgend einen einfachen Mechanismus etwas gelüftet, wenn der Ofen gedreht werden soll. — Luftkanal *L* und Gaskanal *O* führen zu je einem Wärmespeicher *1* und *2* gebräuchlicher Gestalt, der mit gewöhnlichem Gittermauerwerk versehen ist. Die Wärmekammern *1* und *2* werden aber das Bestreben haben, sich nach oben auszudehnen. Das Anwachsen des Mauerwerkes würde die Kanäle *G* und *L* auch nach oben drücken und könnte dadurch die Eintrittsconstruction zerstört werden. Um das zu verhindern, sind die Anschlusskanäle G_1 und L_1 an die Kammern *1* und *2* teleskopartig ineinander geschoben. Um den äusseren Lufteintritt an dieser Stelle zu vermeiden, ist ein Wasserabschluss *w* gewöhnlicher Art angebracht. Die Festigkeitsconstruction für die Kanäle *O* und *L* stützt sich auf eine feste Plattform, z. B. das Bedienungsplateau *P*. Das verlängerte Rohr *O* kann noch bei *e* gestützt werden. Hat das Eisenbad die richtige Beschaffenheit erreicht, so wird es durch Schnauze S_1 abgegossen. Die Schlacke kann auch während des Betriebes, wenn nöthig, durch S_2 abgezogen werden.

Klein-Bessemerei für Stahlformguss und Temperguss bespricht C. Rott (Z. Ingen. 1900, 144), besonders eine Anlage in Halle. Die mit Handdrehvorrichtung an der Birne ausgestattete Anlage ist einfach, nur etwas massig. Die Birne von 0,9 m äusserem Durchmesser, 0,6 m l. W. und rund 1,8 m Länge ruht mit ihren hohlen Drehzapfen auf zwei Seitenständern von 1,2 m Höhe. Nur der rechte Drehzapfen ist vermittels einer Stopfbüchse mit der Windleitung verbunden. Ein Durchgangventil regelt den Windstrom, der durch ein Kupferrohr nach dem Bodenende der Birne geleitet wird und dort in die Kammer eintritt. Der abnehmbare Birnenboden hatte ursprünglich in einem Kreise von 0,5 m Durchmesser 9 Winddüsenlöcher von je 9 bis 10 mm Durchmesser; er ist wie die Birne selbst mit Quarzitmasse und geringem Thonzusatz ausgestampft. Ein Manometer zeigt den Druck in der Leitung und im Windkessel, ein zweites hinter dem Absperrventil den Druck in der gefüllten Birne an. Seitlich vor der Birne steht der Kupolofen von 0,5 m l. W. zum Schmelzen des Roheisens, dessen verlängerte Abstichrinne das geschmolzene Eisen unmittelbar in die wagrecht gelegte Birne einführt. Die Einsätze werden von rund 350 k verarbeitet. Gar erblasenes deutsches Hämatit-Roheisen mit etwa 2,3 Proc. Silicium, 3,5 Proc. Kohlenstoff, 0,8 Proc. Mangan, 0,07 Proc. Phosphor wird mit einem Zusatz von 10 Proc. Schrott früherer Güsse (Eingüsse und Trichter) in dem angegebenen Gewicht abschnittweise mit 8 Proc. Koks eingeschmolzen. Vor und während des Schmelzens des zum Bessemern bestimmten Eisens wird die Birne bei schwachem Windstrom rothwarm angeheizt. Nachdem die Winddüsen gesäubert sind, lässt man das ge-

schmolzene Eisen in die Birne fliessen. Nach Füllung der Birne wird die Pressluft mit einem Ueberdruck von $2^1/_2$ bis 3 Atm. eingeführt und darauf die Birne senkrecht gestellt. — Das im Kupolofen geschmolzene Metall hat die Schmelztemperatur des Roheisens und muss auf die für den Bessemerprocess erforderliche Schmelztemperatur des Schmiedeeisens, d. i. 1700°, gebracht werden. Der durchblasende Wind entzieht aber der geschmolzenen Masse viel Wärme, indem er sich selbst erwärmt; es kommt also nur die Erwärmung durch die Verbrennung des Roheisens und seiner Bestandtheile für die Temperatursteigerung in Betracht. Der Kohlenstoff trägt zu dieser Wärmevermehrung wenig bei, da die höchste Temperatur beim Verbrennen mit atmosphärischer Luft von 0° bei etwa 1500° liegt; in höherer Temperatur wirkt er sogar abkühlend, denn die Verbrennungsproducte entführen mehr Wärme, als durch die Oxydation zu Kohlenoxyd entwickelt wird. Auch die Wirkung des Mangans ist nicht bedeutend, da dessen Verbrennungswärme höchstens zu 2000 w angenommen werden kann. Es ist also hauptsächlich das Silicium mit 7830 w, welches zur Erhöhung der Temperatur in der Birne beiträgt; denn 1 Proc. verbranntes Silicium erhöht die Temperatur des Metallbades um 300°. Aus diesem Grunde wird beim Bessemerprocess tiefgraues, siliciumhaltiges Roheisen verarbeitet, und es muss dabei noch auf hitziges Einschmelzen gehalten werden. Die Beimengungen verbrennen in der Reihenfolge: Silicium, Mangan, Kohlenstoff, wobei die Verbrennung des letzteren bei einer Temperatur von 1400° besonders lebhaft wird; seine Verwandtschaft mit dem Sauerstoff nimmt dann aber so rasch und so stark zu, dass die schon bei der Schmelztemperatur des Roheisens beginnende Oxydation des Siliciums zurücktritt. Daraus ergibt sich, dass der Sauerstoff des Gebläsewindes je nach der Temperatur des Eisens und nach dem Fortschritt des Verfahrens abwechselnd von einem Element beschlagnahmt wird und dass ein Einfluss auf den Verlauf der Entkohlung durch Regelung der Temperatur möglich ist. — Es ist vor Allem einer zu geringen Temperatur des Stahlbades nach dem Entkohlungsprocesse vorzubeugen. Zu dem Zweck erhöht Walrand nach Verbrennung des Kohlenstoffes und Verschwinden der Kohlenlinien im Spectrum den Siliciumgehalt im erblasenen Stahl. Es werden 5 bis 10 Proc. Ferrosilicium im geschmolzenen Zustande zugesetzt und rund 1 Minute nachgeblasen, bis die Temperatursteigerung eintritt. Erst darauf wird ein Zuschlag von 2 bis 3 Proc. Ferromangan gemacht, dessen rückkohlende Wirkung sofort erfolgt. Nach dem Zusatz des Ferromangans wallt die erblasene Stahlmasse auf und beruhigt sich nach einiger Zeit, sobald die Reaction kräftig war. Die Erzielung eines ruhigen und gasfreien Zustandes des Stahles ist mit Rücksicht auf die kurze Zeit, die hierfür bei der Klein-Bessemerei übrig bleibt, von besonderer Wichtigkeit. Es wird eine Probe entnommen und in eine flache eiserne Form gegossen. Ist der Stahl gasfrei, so erstarrt er mit ebener Oberfläche und sinkt in der Mitte ein, während die Ränder höher stehen. Ist er unruhig und enthält

Gase, so werden diese durch die plötzliche Abkühlung in der eisernen Form ausgeschieden, das Metall steigt in die Höhe, wirft Blasen und tritt über den Rand. Wenn nicht etwa Mängel der Birne oder Unreinigkeiten im verwendeten Material schuld sind, wird die Entgasung durch Zusätze von Silicium, Mangan und dgl. nach kurzem Abwarten gelingen, ohne dass wesentliche Wärmeverluste des Stahlbades entstehen. Hier liegt allerdings die wunde Stelle der Klein-Bessemerei. Es herrscht bei den kleinen, rasch matt werdenden Massen gewissermaassen ein Gusszwang, der verhängnissvoll werden kann. Gelingt die Beruhigung des Stahles nicht sogleich, so entstehen Fehlgüsse. Der Siemens-Martin-Ofen kann in Ruhe seinen fertigen Stahl mit weiteren Zuschlägen für den entsprechenden Guss versehen, die Klein-Birne muss den erblasenen Stahl thunlichst rasch vergiessen, um nicht in schlimme Unzuträglichkeiten zu gerathen. — Die Herstellung der Gussformen für den Stahl erfordert grosse Sorgfalt. Bei Stücken, die bearbeitet werden und durchaus porenfrei sein sollen, werden stark getrocknete, fast gebrannte Formen angewendet. Die Formmasse wird verschieden gewählt; nachstehend sind einige der beliebtesten Zusammensetzungen gegeben:

I.
6 Th. Scharmottemehl,
6 „ Quarzsand,
2 „ gemahlener Koks,
3 „ gebrannter blauer Thon,
2 „ ungebrannter blauer Thon.

II.
5 Th. Tiegelmehl,
1 „ blauer Thon.

III.
8 Th. Quarzsand,
1 „ gemahlener Koks,
2 „ Scharmottemehl,
2 „ blauer Thon.

IV.
6 Th. Scharmottemehl,
4 „ Hallescher Formsand,
4 „ Quarzsand,
2 „ blauer Thon.

Diese Bestandtheile werden gemahlen, gut durchgemengt und fein gesiebt. Schichtenweise ausgebreitet, wird die Masse mit einer Giesskanne angefeuchtet und bleibt 24 Stunden lang liegen; nachdem die Thontheile aufgeweicht sind, lässt sie sich ballen und wird dann um das Modell herumgelegt. Der übrige Raum des Formkastens wird mit vorhandener, bereits gebrauchter Formmasse angefüllt. Es werden reichlich Luftstiche gemacht, damit die sich beim Guss entwickelnden Gase flott abziehen können. Soweit angängig, wird stehend gegossen und dabei auf den höchsten Punkt ein kräftiger Trichter im Querschnitt der obersten Fläche aufgesetzt, um dem starken Setzen und Nachziehen des Stahles gerecht zu werden. Deshalb wird auch vielfach der Steiger oder Trichter zugleich als Einguss benutzt. Wenn nicht aufrecht, so werden die Formen für den Guss doch schräg gestellt. Bei dem Anschneiden des Eingusses muss berücksichtigt werden, dass die Stahlmasse im Gussstück nicht weit zu laufen hat, denn im Laufen wird sie matt und bildet so ein Hinderniss für das Entweichen der Gase, dessen

Folge poröser Guss ist. Wird der Einguss unmittelbar auf das Gussstück gestellt, so soll dies auf einer starken Stelle geschehen, von der aus sich der Stahl nach allen Seiten gleichmässig vertheilen kann; bei grösseren Stücken werden mehrere Eingüsse angeordnet. Stets muss angestrebt werden, dass der Stahl in der Form beim Giessen möglichst hitzig ist und dass gleichmässige Wärme im ganzen Gussstück herrscht, damit es gleichmässig erstarrt. Nach dem Fertigstellen und Ausputzen wird die Form mit einer Schwärze von Graphit und etwas Thon ausgestrichen und dann in die möglichst nahe gelegene Trockenkammer geschafft, deren Hitze so gross sein muss, dass die Formen fast gebrannt werden. In der Regel trocknet die Form die Nacht hindurch und wird Morgens, noch warm, mit einer flüssigen Masse von gemahlenem Quarz und Melasse ausgestrichen. Stücke, welche keiner erheblichen Bearbeitung unterworfen werden, z. B. Kleinbahnräder u. dgl., werden auch in nasser oder nur leicht getrockneter Form gegossen. Diese Formen werden aus gut durchlässigem, möglichst quarz- und glimmerhaltigem Formsand angefertigt, der mit Asphalttheer untermengt ist. Von Vortheil ist auch Coquillenguss, welcher für die Bearbeitung die dichteste Fläche gibt. Die Gussformen sollen vor dem Guss nicht zu lange stehen, damit sie nicht Feuchtigkeit anziehen. Es muss warm, rasch und sicher gegossen werden. Behufs Giessens wird der Stahl aus der Birne in kleinere Gefässe abgelassen. Es sind dafür stark angewärmte Graphittiegel empfohlen worden, die jedoch im Innern in Folge der Abkühlung leicht Stahlansätze erhalten. Kleine Blechgiesspfannen mit starkem Scharmottefutter halten die Wärme besser zusammen und beseitigen diesen Uebelstand. Nur für starke Stücke wartet man die Beruhigung, das Wallen im Stahl, ab, wozu ein geübter Blick gehört. Beim Guss schwächerer Gegenstände kann dem aus der Birne abgegossenen Stahl etwas Aluminium zugesetzt werden, wodurch die Hitze wiederum belebt und besser erhalten wird. Beim Angiessen wird die Pfanne nahe an den Einguss des Formkastens gebracht, nachdem dieser aber gefüllt ist, gehoben, um guten Zug beim Guss zu gewähren. — Nach dem Guss muss dem Schwinden des Stahles Aufmerksamkeit geschenkt werden. Bei langen Stücken muss für das Zusammenziehen Platz geschaffen werden, indem man die Formmasse ausstösst und den Formkasten öffnet. Ebenso ist auf die Eingüsse und Trichter zu achten, welche dem Schwinden des Gusses hinderlich sind. — Nach Herausnahme aus dem Formkasten werden die Gussstücke in der üblichen Weise weiter behandelt. Soweit nothwendig, kommen sie in den Glühofen, Fig. 55 bis 58 S. 124, wo sie 12 bis 24 Stunden in Rothglut erhalten werden. — Auch das Schmelzen des Eisens im Kupolofen erfordert Aufmerksamkeit, um stets nur hitziges Eisen für den Entkohlungsvorgang zu erhalten. Ohne Stillstand des Ofens und ohne Erhöhung des Koksverbrauches soll jedesmal das richtige Gewicht Eisen für den neuen Einsatz zur bestimmten Zeit geschmolzen sein. Selbst bei kleinen Schmelzen dürfen einschliesslich Füllkoks nicht mehr als 20 Proc. Koks verbraucht werden. Andererseits

ist aber dringend vor übertriebener Sparsamkeit mit Koks zu warnen, da sich oft genug unvorhergesehene Zwischenfälle einstellen, welche die Wärme beeinträchtigen. Eine Verkleinerung und Vermehrung der Düsen ergab, dass bei Herabminderung des Winddruckes ein ruhigerer

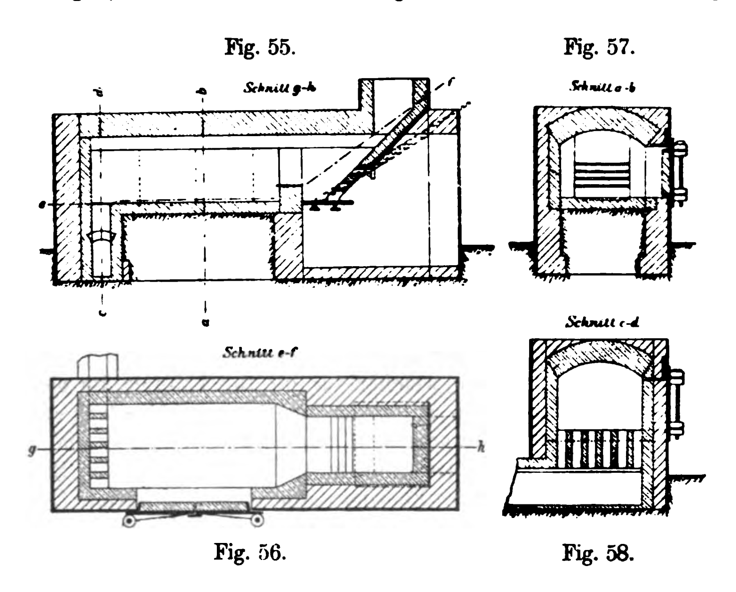
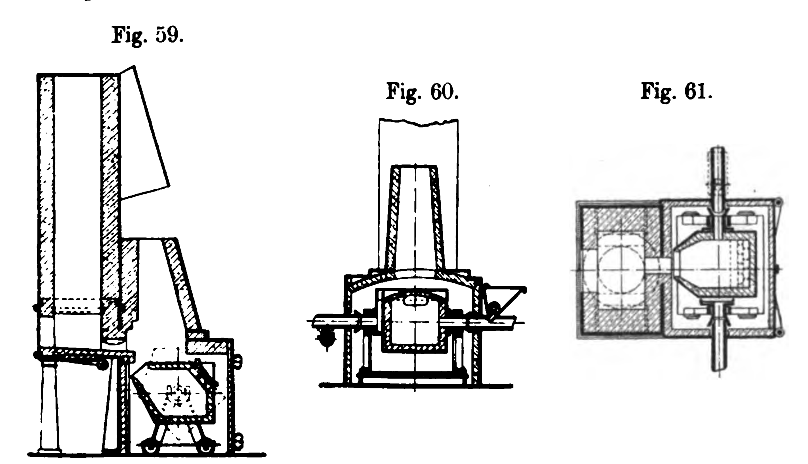


Fig. 55. Fig. 57.

Fig. 56. Fig. 58.

Blasevorgang zu erzielen sei. Zudem erschien es folgerichtig, das zu entkohlende Eisen weniger dem unmittelbaren Windstrome auszusetzen und dementsprechend bei Verengung des Birnenuntertheiles die Winddüsen vom Boden in den Umfang zu verlegen. Damit war auch die Möglichkeit verbunden, geringere Pressung anzuwenden. Von einer tangentialen Richtung der Winddüsen wurde Abstand genommen. Der Windstoss, besonders schwächerer Druckpumpen, soll unmittelbar und senkrecht, nur zur Längsachse geneigt, auf die Eisensäule in der Birne einwirken; dadurch wird vermieden, dass der Wind an dem Birnenfutter nach oben leichter entweicht. Durch die tangentiale Richtung der Winddüsen wird das Eisen in kreisende Bewegung versetzt, welche das wirkungslose Entweichen des Windstosses begünstigt. — Ein Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Annahmen; das Verfahren geht ruhig vor sich. Nicht zu unterschätzen ist dabei die Schonung des Birnenbodens; die Düsenzone erhält in Folge dessen längere Dauer. Das rasche Ausbrennen des Birnenbodens, befördert durch den unablässigen Anprall des emporgeschleuderten und niederfallenden Eisens, gibt oft Veranlassung zu porösem Stahl, der für Gusszwecke weit bedenklicher ist als bei den Ingots für Walzwerke. — Zur Milderung, wenn nicht Beseitigung des Gusszwanges dürfte noch der Gedanke einer besonderen Erwärmung der Birne zu erwägen sein. Die Verbindung eines Gas-

generators mit der Birne eignet sich der theuren Anlage wegen nicht recht. Das Einfachste ist die unmittelbare Vergasung von Holzkohlenstaub beim Eintritt des Windes in die heisse Birne. — Bei andauerndem Betrieb und einer grösseren Zahl von Einsätzen könnte ein fester Herd zu Betriebsschwierigkeiten Anlass geben. Nach Fig. 59 bis 61 schmilzt der Kupolofen das Eisen für den Entkohlungsvorgang, welches sich auf


Fig. 59. Fig. 60. Fig. 61.

dem Ofenboden sammelt. In den Vorherd wird durch die Vorderthür der fahrbar gemachte Stahlherd eingeschoben. An die hohlen Zapfen des Stahlherdes werden die verschiebbaren Winddüsen nach der Einfahrt angeschlossen. Die linke Seite führt den Entkohlungswind zu, die rechte Rohrleitung trägt den bereits beschriebenen Holzkohlenstaub-Vergaser. Der Entkohlungswind der linken Seite wird durch einen Kanal zur Windkammer am Bodenende geführt und tritt durch 12 geneigte Winddüsen in das Innere der Birne. Der Arbeitsvorgang gleicht im Uebrigen dem bereits beschriebenen. Nach Fertigstellung des Stahles wird die Birne wieder herausgezogen und zu den Gussformen gefahren. Das weite Tragen des Stahles in Pfannen wird erspart. Unterdessen wird eine neue Birne eingeschoben und das inzwischen eingeschmolzene Eisen zu neuer Ladung abgestochen. Der benutzte Stahlherd kann an anderer Stelle geputzt werden, so dass ununterbrochen gearbeitet werden kann. — Eine weitere Frage betrifft die Erzeugungskosten des Stahlgusses mit Bessemereibetrieb. Die Höhe dieser Kosten schwankt selbstverständlich mit der Grösse der Erzeugung und mit dem durchschnittlichen Einzelgewicht der Gussstücke. Nachfolgende Aufstellung entspricht dem thatsächlichen Betriebsergebniss einer Kleinanlage, die viel leichten Guss bei nicht genügend gesteigerter Erzeugung herstellte. Es wurden an einem Tage etwa 5 Einsätze von 350 k = 1750 k verblasen, welche rd. 800 k Guss ergaben. Die Selbstkosten auf 100 k fertigen Guss berechneten sich wie folgt:

1) Löhne:

Schmelzerlohn	1,20 Mk.	
Lohn für Birnenarbeit	0,80 „	
Formerlohn und Kernmachen	11,95 „	
Handarbeiterlohn	1,55 „	
Putzerlohn	3,00 „	18,50 Mk.

2) Materialkosten:

Hämatit-Roheisen (7,50 Mk. für 100 k) mit 17 Proc. Abgang und Verlust	8,68 Mk.	
Ferrosilicium (bis 6 Proc.)	1,58 „	
Ferromangan (bis 3 Proc.)	1,27 „	
Schmelzkoks im Kupol- und Tiegelofen	1,75 „	
Verschiedene Brennstoffe	1,35 „	
Tiegel, Kalkstein und Formmaterial	2,22 „	
Hierzu Werkkosten und Beamtenlöhne, Abschreibung, Zinsen	5,50 „	22,35 Mk.
		40,85 Mk.

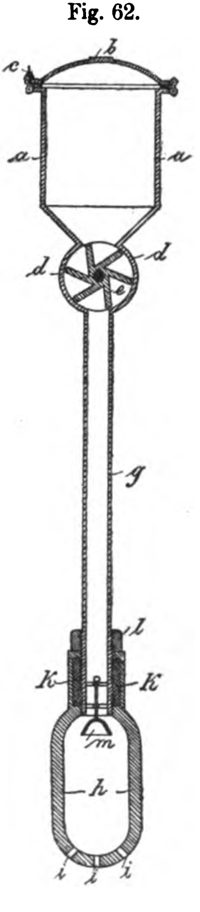
Der erzeugte Formguss im Einzelgewicht von $^1/_4$ bis 15 k erzielte einen Verkaufspreis von 60 Mk. für 100 k und darüber. — Die Klein-Bessemerei gewährt für Stahlformguss und Temperguss bei geringen Anlagekosten grosse Vortheile für eine wechselnde Erzeugung. Im Vergleich zum Martin-Stahlofen, der meistens nur der Massenerzeugung dient, stellt sich das Verhältniss der Anlagekosten ungefähr wie 1:4, wenn man eine selbständige Neuanlage in Betracht zieht. Wird die Anlage als Ergänzung einer schon vorhandenen Eisengiesserei ausgeführt, so dass nur die Neubeschaffung der Birne und der Druckpumpe ins Auge zu fassen ist, so neigt sich die Wagschale noch mehr zu Gunsten der Klein-Bessemerei. Den wesentlichsten Vortheil aber bietet diese in ihrer Fähigkeit, die Erzeugung stets dem Gussbedarf anpassen zu können. Es wird so viel Eisen entkohlt, als Gussformen vorgerichtet und zum Abgiessen vorhanden sind; eine Massenerzeugung ist nie Bedingung. Schon der besseren Kostenvertheilung und des geringeren Aufwandes an Schmelzkoks wegen ist es lohnender, die Grenzen einer Klein-Bessemerei nicht zu eng zu ziehen. Einen weiteren Vortheil bietet die Klein-Bessemerei insofern, als aus der Birne auch Tempergusseisen gegossen werden kann. Das Eisen wird durch den durchblasenden Windstrom gereinigt und gefeint, und es fällt nicht nur die theure Tiegelschmelzerei fort, sondern es ist auch Gelegenheit geboten, weniger reine Hämatitsorten Deutschlands für den Temperguss geeignet zu machen. Die bisher für diese Zwecke verschmolzenen englischen und schwedischen Marken können somit durch einheimische ersetzt werden.

Schmelz-, Schweiss- oder Puddelofenanlage mit Gaserzeugern von J. Tereny und B. Uhlyarik (D. D. P. Nr. 114514) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Füllkanäle der Gaserzeuger, von denen die Gase des einen abwechselnd in der Richtung von oben nach unten oder umgekehrt durch den Füllschacht des anderen ziehen, behufs Aufnahme von Hitze neben die Feuerbrücken gelegt sind

und demgemäss eine Vorvergasung der eingeführten Brennstoffe in den Kanälen stattfindet.

Vorrichtung zum Einbringen von Reinigungsmitteln u. dgl. in ein Metallbad von M. Priester (D. R. P. Nr. 111 771). Der obere Vorrathsbehälter *a* (Fig. 62) für die pulverförmigen Stoffe ist durch einen Klappdeckel *b* mittels Scharnierschraube und Flügelmutter *c* verschliessbar. Unter dem trichterförmigen Behälterboden ist ein kleines Gehäuse *d* angebracht, in welchem das Schaufelrad *e* drehbar gelagert ist. Dieses Gehäuse *d* ist durch ein abwärts führendes Rohr *g* mit der unteren Mischkammer *h* verbunden. Letztere besitzt entweder einen offenen Boden oder eine Anzahl radial verlaufender Bodenöffnungen *i* und ist aus feuerfestem Material hergestellt. Ihre Verbindung mit dem Metallrohr *g* kann durch Kittmasse *k* und Schraubenmutter *l* oder auf andere geeignete Weise erfolgen. Am unteren Ende des Rohres *g* ist ein Rückschlagventil *m* vorgesehen. — Beim Gebrauch wird die Vorrichtung in den Schmelztiegel oder dergl. eingeführt, so dass die Kammer *h* etwa $^3/_4$ in die Schmelzmasse hineinreicht. Durch Drehen des Schaufelrades *e* mittels der Handkurbel *f* wird das Pulver aus dem Vorrathsbehälter *a* durch das Rohr *g* in die Kammer *h* hineinbefördert. Sobald dasselbe mit der heissen Schmelzmasse in Berührung kommt, findet eine Gas- und Dampfbildung statt, das Ventil *m* schliesst sich und der ganze Kammerinhalt wird durch die Bodenöffnungen *i* in den Schmelztiegel hineingetrieben, wobei eine innige Vermischung der Stoffe mit dem Metallfluss stattfindet; diese Vermischung kann noch durch Umrühren mit dem Werkzeug selbst gefördert werden. — Durch die Schaufelvorrichtung kann die einzuführende Menge der Stoffe leicht geregelt werden. Das Ventil *m* verhindert das Entweichen der Gase und Dämpfe nach oben und erhöht die Mischwirkung.

Fig. 62.



Vorrichtung zur Einführung von pulverförmigen Stoffen in flüssiges Eisen von J. R. Billings (D. R. P. Nr. 114 553) ist gekennzeichnet durch ein in das Eisenbad von oben einzuführendes Rohr, welches an seinem unteren Ende durch einen nachgiebig angeordneten Verschlusspfropfen geschlossen ist, so dass das in dem Rohre enthaltene Material mit Hilfe eines in dem Rohre verschiebbaren Kolbens in regelbaren Mengen in das Eisenbad übergeführt werden kann.

Das Verfahren zum Frischen von Roheisen von A. Sattmann (D. R. P. Nr. 105 281) besteht darin, dass man das im Hochofen gewonnene oder in einem Ofen umgeschmolzene flüssige Roheisen nach Abscheidung der Schlacke ununterbrochen nach einem geheizten Sammelofen abfliessen lässt und aus demselben auf dem Wege vom Hoch- oder Umschmelzofen zum Sammelofen durch die Wirkung oxydirender, Wärme abgebender Gase Silicium, Mangan, Phosphor, Kohlenstoff u. dgl. theilweise oder fast gänzlich abscheidet, wodurch entweder ein für einen nachfolgenden Vollendungsprocess gut vorbereitetes Einsatzmaterial oder fertiges schmiedbares Eisen gewonnen werden soll.

Martinstahlwerk. F. Lürmann (Z. Ingen. 1900, 1324) beschreibt die Apollo-Stahlwerke bei Pittsburg. In dem Martinstahlwerk sind drei 30 t-Oefen in einer Reihe erbaut. Der Einsatz besteht aus 25 Proc. Roheisen (Standard Bessemer) und 75 Proc. Schrott; ausserdem werden ungefähr 450 k Eisenerz zugesetzt. Der Abbrand beträgt im Jahresdurchschnitt 8 Proc. Die Materialien werden mittels einer Maschine jeweilig in Mengen von 3 bis 4 t eingesetzt; die Wagen, welche je drei Gefässe dieses Fassungsvermögens tragen, werden auf einer ansteigenden Rampe durch eine Lokomotive vor die Oefen gefahren. Letztere werden mit natürlichem Gas geheizt, und zwar beläuft sich der Verbrauch auf 200 cbm für 1 t Blöcke. Der erzeugte Stahl enthält 0,115 bis 0,13 Proc. C, 0,30 bis 0,36 Mn, 0,24 bis 0,25 Si und 0,064 bis 0,112 Proc. P.

Stahlschmelzen im Herdofen. J. Riley hob auf der Versammlung des Iron and Steel Inst. hervor, dass die Verwendung von flüssigem Roheisen im Herdofen gegenüber derjenigen in der Birne bislang eine sehr geringe Ausdehnung gefunden habe, weil die Herdofen-Stahlwerke selten unmittelbar mit Hochofenwerken verbunden sind. Nachdem vor einigen Jahren in Landore flüssiges Roheisen aus dem Hochofen im Herdofen verarbeitet worden war, veranlasste Riley i. J. 1898 die Aufnahme des Verfahrens in den Wishaw-Werken zu Glasgow, wo die erste Schmelzung 15 Stunden dauerte und Folgendes ergab:

Einsatz:	
Flüssiges Roheisen	12 400 t
Kaltes „	300
Ferromangan	65
Gesammtgewicht an Metall	12 765 t
Ausbringen an Blöcken	13 025
= 103.6 Proc. des eingesetzten Metalles	
Erzzuschlag	3 800
Erzeugte Schlacke	3 025
mit 19,4 Proc. Eisen.	

Wenngleich dieser Versuch bezüglich der Dauer der Schmelzung ungünstig erschien, so war er doch ermuthigend wegen des hohen Ausbringens und wurde daher fortgesetzt, nachdem der Ofen eine neue Zustellung erhalten hatte. Die Dauer einer Schmelzung wurde nunmehr

auf etwa 8 Stdn. gebracht, und das Ausbringen betrug rund 99,23 Proc. des Metalleinsatzes, der Erzzuschlag etwa 300 k auf 1 t Stahl. Nach Beendigung dieser Versuche wurde die Frage, ob für die endgültige Einrichtung ein Roheisenmischer erforderlich sei, erörtert, indessen ein solcher zunächst nicht ausgeführt und auch in 12monatigem Betriebe mit 2 sauer zugestellten Herdöfen von je 340 t Wochenausbringen nicht für nothwendig befunden, weil der Hochofen einen sehr regelmässigen Gang hatte. Der Gehalt des Roheisens an Silicium erreichte selten 3 Proc. und derjenige von Schwefel und Phosphor je 0,06 Proc. Es zeigte sich: dass die Verwendung von flüssigem Roheisen weder am Hochofen noch am Herdofen Schwierigkeiten bereitet; dass dadurch die erhebliche Schwierigkeit des Einsetzens in den Herdofen in einfachster Weise beseitigt und eine entsprechend bedeutende Ersparniss an Handarbeit erzielt wird; ferner, dass im Vergleich mit kaltem Einsatz die Leistung eines Herdofens um etwa 30 Proc. vergrössert wird; dass das Ausbringen auf etwa 99 bis 100 Proc. gebracht wird, wobei der Zuwachs durch den billigen Erzzusatz entsteht; ferner, dass die Instandhaltung des Herdofens nicht mehr kostet als bei kaltem Einsatz, und dass der Verbrauch an Kohle entsprechend der vermehrten Leistung vermindert wird und dass die Gestehungskosten des Roheisens vermindert werden, da die Sandformen fortfallen. — In Folge dieser erheblichen Vortheile gelangt Riley zu dem Schluss, dass die Zukunft des Herdofens in seiner Verbindung mit dem Hochofen zu erblicken sei, und hält es für wahrscheinlich, dass die Leistung des ersteren durch vorhergehendes Frischen des Roheisens vermittels Gebläseluft noch erheblich erhöht werden würde, während die Gestehungskosten ohne Einbusse an Güte des Erzeugnisses eine weitere Verminderung erfahren würden. (Z. Ingen. 1900, 919.) — Das Talbot'sche Verfahren besteht darin, dass man einerseits zu einem Stahlbad Zusätze von geschmolzenem Roheisen oder theilweise gereinigtem Eisen sowie von Walzenzinder hinzufügt (um die Schlacke anzureichern), und dass man andererseits wieder entsprechende Mengen Stahl sowie Schlacke, deren Oxydationsfähigkeit bereits erschöpft ist, abgiesst. Der Process beruht auf der Silicium, Kohlenstoff und Phosphor abscheidenden Wirkung einer hochbasischen, eisenhaltigen Schlacke auf geschmolzenes unreines Metall. Diese Reaction erfolgt sowohl während des Durchganges des geschmolzenen Metalles durch die flüssige, angereicherte, basische Schlacke als auch durch die Berührung des unreinen Eisens mit der oben schwimmenden Schlacke, was noch dadurch befördert wird, dass das einfliessende unreine und mithin leichtere Eisen auf dem fertigen reinen Metall schwimmt, welch letzteres die Hauptmasse des Bades bildet. — Die Herstellung des ursprünglichen Bades geschieht in gleicher Weise wie bei dem gewöhnlichen Martinprocess. In der Regel entspricht die Grösse des Bades 60 bis 75 Proc. des Fassungsraumes des Ofens. Nachdem man durch Zuschläge von Walzenzinder, Eisenerz und Kalkstein eine Schlackendecke gebildet hat, wird quer durch die Schlacken-

öffnung ein Damm aus basischer Masse hergestellt. Alsdann wird der Ofen leicht gekippt, so dass er auf der Beschickungsseite höher ist, und nun wird die Einlaufrinne mittels der Ladevorrichtung an ihren Platz (bei der zweiten Einsetzthür) gebracht. Beim Einlauf des flüssigen Metalles in den Ofen bleibt das Gas abgesperrt. In kurzer Zeit tritt unter starkem Aufkochen eine kräftige Reaction ein, die von dem Ausstossen einer grossen Menge von Kohlenoxydgas begleitet ist. Nachdem das Kochen nachgelassen hat, wird etwas von der Schlacke, deren Fähigkeit, die im Bade enthaltenen Metalloide zu oxydiren, bereits erschöpft ist, durch Kippen des Ofens abgegossen, worauf die Schlacke durch Zusätze von Eisenerz, Walzenzinder, Kalkstein und manchmal etwas Manganerz (wegen des Schwefels) neuerdings angereichert wird. So wechseln Zusätze von geschmolzenem unreinem Metall mit den Perioden der Schlackenanreicherung und des Abziehens der erschöpften Schlacke ab, bis das volle Fassungsvermögen des Ofens erreicht ist. Hierauf wird ein entsprechender Theil des Stahles abgegossen. Der Abstich befindet sich etwas unterhalb der Schlackendecke, so dass beim Kippen des Ofens nur reines Metall ausfliesst. Dadurch werden alle jene Uebelstände vermieden, die mit dem Abstechen des ganzen Einsatzes verknüpft sind, und ausserdem ist die Gefahr des Wiedereintritts von Phosphor aus der Schlacke in das Bad während der Rückkohlung vermieden. Die Rückkohlung erfolgt in gewöhnlicher Weise in der Giesspfanne. Der im Ofen zurückbleibende Stahl bildet das anfängliche Bad für die neue Ladung. — Ein Vergleich der beiden Hauptverfahren zur Flusseisenerzeugung, nach Bessemer und Siemens-Martin, ergibt, dass ersteres zu viel Verlust an Metall, letzteres zu viel an Zeit und Arbeit verursacht, wenn flüssiges Roheisen den grössten Theil des Einsatzes bildet. Um diese Nachtheile zu vermeiden, ist flüssiges Roheisen aus dem Hochofen, Mischer oder Kupolofen zu verwenden, um den Verlust an Zeit und Metall beim Schmelzen zu vermeiden; ferner soll die Oxydation der im Roheisen enthaltenen Metalloide nur durch Zusatz von Eisenerzen, nicht durch Luft, bewirkt werden. Zur Beschleunigung dieses Vorganges und um die Schlacke flüssig zu erhalten, soll ein grosser Vorrath von Wärme in dem Eisenbade erhalten werden. — Die ersten Versuche zeigten, dass die in dieser Weise im Herdofen erzeugte Verbrennung des Siliciums viel Wärme entwickelte, und dass die basische Zustellung vom Boden und Wänden keine starke Abnutzung erlitt, so lange sie nur von flüssigem Metall und nicht von Schlacke berührt wurde. Dies wird durch die stetige Erhaltung des grössten Theiles des Metallbades auf dem Herde und durch das zeitweilige Abgiessen der Schlacke nach erfolgter Ausnutzung der Oxydationsfähigkeit erreicht, und es ist dazu ein Ofen mit drehbarem Herd und Ausgussöffnungen nach beiden Seiten, für Schlacke und für Metall, erforderlich. — Der Talbot-Ofen in den Pencoyd-Eisenwerken fasst 75 t und hat basische Zustellung. Das Roheisen hat folgende Zusammensetzung:

C 3,76   Si 1,00   S 0,06   P 0,90   Mn 0,40

und wird im Kupolofen geschmolzen. Die erste Schmelzung, bestehend aus gleichen Theilen Roheisen und Schrott, verläuft in gewöhnlicher Weise; nach ihrer Beendigung wird $^{1}/_{3}$ des Metalles, aber keine Schlacke abgegossen, und dann beginnt das fortlaufende Schmelzen in der Weise, dass zunächst zerkleinertes Eisenerz zugesetzt und dann 20 t flüssiges Roheisen zugegossen werden. Hierdurch wird eine heftige Gasentwickelung erzeugt, während welcher das Brenngas abgesperrt wird. Der weitere Verlauf entspricht der obigen Schilderung, und es bleibt nur zu bemerken, dass etwa 32 bis 34 Schmelzungen in 13 Schichten ausgeführt werden können, und dass 25 bis 33 Proc. weniger Zuschläge zum Entgasen erforderlich sind als bei dem gewöhnlichen Siemens-Martin-Verfahren, um den gleichen Gehalt an Mn (0,4 bis 0,5 Proc.) im fertigen Erzeugniss zu erhalten. — Im gewöhnlichen Siemens-Martin-Ofen werden beim Schmelzen des Roheisens $^{1}/_{3}$ C und der ganze Gehalt an Si und Mn oxydirt, so dass diese Stoffe nicht mehr zum Reduciren von Erz dienen können. Demgegenüber beansprucht Talbot für sein Verfahren die Ausnutzung der Wärme, die jene Stoffe beim Verbrennen entwickeln, in gleichem Maasse wie beim Bessemerverfahren, und schreibt diesem Umstande die Erzielung eines Ausbringens von 105 Proc. des Metalleinsatzes bei einem Zusatze von 25 Proc. Eisenerz mit 50 bis 75 Proc. Eisengehalt zu. — Bezüglich der Einrichtung von Herdofen-Stahlwerken ist Talbot der Meinung, dass in den letzten Jahren das Bestreben vorgeherrscht habe, die Fassung der Oefen stetig zu vergrössern, wodurch die Anlagekosten in Folge der grösseren Giessvorrichtungen entsprechend gestiegen und die Regelmässigkeit in der Versorgung der Wärmöfen und der Walzenstrassen vermindert sei. Diese Uebelstände würden durch das neue Verfahren vermieden. Die Frage des Schmelzens von Schrott entscheidet Talbot dahin, dass dies im Hochofen zu geschehen habe, weil im Herdofen bei kaltem Einsatz ein zu grosser Abbrand entsteht. — Ueber die Güte des erzielten Flusseisens sagt Riley, dass die basische Zustellung die Verwendung aller Erzsorten ohne Rücksicht auf den Gehalt an P gestatte, ohne dass ein Phosphorgehalt des Flusseisens von 0,03 Proc. überschritten werde, und dass ein noch geringerer Gehalt erzielt werden könnte, wenn Roheisen mit etwa 0,06 Proc. aus reinen Erzen verwendet würde.

Daelen bemerkt zu dem Riley'schen Bericht, es liege die eigentliche Ursache für die bisherige geringe Verwendung von flüssigem Roheisen im Herdofen in seiner geringen Leistungsfähigkeit im Oxydiren der Metalloide. Es sind daher seit vielen Jahren zahlreiche Versuche verschiedener Art angestellt worden, um Abhilfe zu schaffen. Diese Bestrebungen bewegen sich jetzt in zwei verschiedenen Richtungen, indem die Oxydation entweder durch Zusatz von Eisenoxyd oder durch Gebläseluft nach dem Bessemerverfahren bewirkt werden soll. Das letztere ist das wirksamste, kommt aber unter jetzigen Umständen zu theuer, als dass sich im Verein mit dem Herdschmelzen nach dem sog. Duplex-Verfahren ein wirthschaftlicher Betrieb ergäbe. Die Auf-

gabe besteht daher darin, eine in Anlage und Betrieb möglichst einfache Einrichtung zum Vorfrischen des Roheisens unmittelbar am Hochofen anzubringen, und diese ist durch das Daelen-Pszczolka'sche Verfahren gegeben. Die Einrichtung ist in Ungarn und Russland in Betrieb und in zwei deutschen Werken im Bau begriffen. Der Betrieb hat die technische Durchführbarkeit des Verfahrens ergeben. Das zuweilen auftauchende Bedenken über den zu grossen Abbrand hat nach den angestellten Wägungen und Berechnungen keine Berechtigung; diese ergeben etwa 7 Proc. für das Vorfrischen, wovon noch $1^1/_2$ Proc. abzuziehen sind, da das Roheisen in Krompach 2,5 Proc. Mn enthält (bei 0,7 Proc. Si), während 1 Proc. genügt. Da ausserdem etwa 7 Proc. Abbrand im Herdofen entstehen, so beträgt der Gesammtverlust höchstens 13 Proc., also nicht mehr als beim Bessemerverfahren. Demgegenüber ergibt der Herdofen etwa 8 Proc. beim Schrott- und 10 Proc. beim Roheisenschmelzen, abgesehen von dem Zusatz an Eisen durch Erz, welchem das von Riley und Talbot angegebene hohe Ausbringen zu verdanken ist. Es bleibt daher nur ein Unterschied von höchstens 3 Proc. Abbrand an Eisen, der durch die grossen Vortheile im Hochofen- und Herdofenbetrieb aufgewogen wird, während andererseits nichts hindert, auch beim Vorfrischen mit Erzzusatz zu arbeiten; denn dies ist nur eine Frage der Wärme, welche aus den Metalloiden bei unmittelbarer Verbrennung in grösserem Maasse gewonnen wird als bei der intermolecularen durch die Zersetzung von Eisenoxyd. — Nach dem Talbot'schen Verfahren ist ein Ofen von 75 bis 200 t zu errichten, um nur etwa $^1/_3$ der Leistung zu erzielen. Die kippbaren Oefen sind sehr theuer in der Anlage, und es entsteht daher die Frage, ob es nicht wirthschaftlich richtiger ist, für denselben Preis soviel mehr einfache, feststehende Oefen von 20 bis 30 t zu errichten, welche die gleiche, wahrscheinlich eine grössere Leistung ergeben würden, indem beim Schrottschmelzen 5 bis 6 Schmelzungen, beim Vorfrischen 6 bis 7 in 24 Stunden erzielt werden. Weitere Fragen sind die des Kohlenverbrauchs und der Kosten für die Instandhaltung des Ofens, worüber der Talbot'sche Bericht keine Angaben enthält, ohne die man sich aber über den wirthschaftlichen Werth eines Verfahrens kein Urtheil bilden kann. Nach den vorliegenden Erfahrungen sind diese Unkosten am höchsten beim Roheisen-, geringer beim Schrottschmelzen und am geringsten beim Vorfrischen. Ein ferneres Bedenken besteht darin, dass nach jedem Abstich und jeder Nachfüllung die grosse Menge Stahl wieder fertig und gar geschmolzen werden muss, was bedeutend längere Zeit beansprucht als bei dem kleinen Inhalt eines gewöhnlichen Ofens; da diese Zeit aber nach der angegebenen Zahl der Schmelzungen im Tage nicht verfügbar bleibt, so dürfte die Homogenität nicht vollkommen sein. (Stahleisen 1900, 263.)

Talbot's basischer Flammofen-Stahlprocess wird besprochen (Oesterr. Bergh. 1900, 301).

Die Fortschritte der Flusseisenerzeugung besprach F. Lürmann jr. (Stahleisen 1900, 770). Der Phosphorgehalt des

fertigen Eisens soll nicht über 0,1 Proc. betragen. Ein Siliciumgehalt von 0,15 bis 0,2 Proc. erweist sich in jeder Beziehung als sehr günstig auf die Festigkeits- und Dehnungseigenschaft der härteren basischen Stahlsorten, wie z. B. Schienen. Leider aber hat die durch diesen Siliciumgehalt erzielte vollständige Homogenität des Schienenstahls auch eine weniger leichte Walzbarkeit der Rohblöcke im Gefolge; vor allen Dingen soll ein Block von z. B. 2500 k und einer Festigkeit von 70 k aus den ungeheizten, in normalem Betriebe befindlichen Gruben, nicht vor $1^1/_2$ Stunden nach dem Giessen gezogen werden, um grosse Kantenrisse der Blöcke zu vermeiden. In Deutschland hat man mit folgenden drei Arbeitsweisen sehr gute Erfolge in der Herstellung von hartem, basischem Stahl erzielt. Ein bedeutendes Werk, welches als Specialität Strassenbahnschienen bis zu 75 k Festigkeit und darüber herstellt, setzt nach dem Zusatz von gemahlenem Koks in der Stahlpfanne flüssiges Ferrosilicium mit etwa 10 Proc. Silicium zu, welches in einem Flammofen, um eine gleichmässige Zusammensetzung zu erzielen, umgeschmolzen worden ist. Vorher ist natürlich zwischen Mischer und Converter genau das Gewicht des Roheiseneinsatzes gewogen worden. Das Flusseisen in der Giesspfanne wiegt man neuerdings auch; ebenso die kleine Pfanne, welche den flüssigen Zusatz enthält. Wenn so gearbeitet wird, sind bei geordnetem Betriebe alle Vorbedingungen gegeben, um ein gleichmässiges Endproduct zu erzielen. Ebenso gute Resultate erzielt man mit einem flüssigen Zusatz von einer Art Silicium-Manganeisen von folgender Zusammensetzung: 3 bis 3,5 Proc. Silicium, 5 bis 6 Proc. Mangan und unter 0,1 Proc. Phosphor. Roheisen dieser Zusammensetzung ist jederzeit preiswerth vom Siegerländer Roheisen-Syndicat zu beziehen. Auf beide Arten kann man basisches Material in zäher, vollständig homogener Qualität herstellen und so hart, dass es noch eben gefräst werden kann. Beim Martinbetriebe kann man den letzteren Zusatz natürlich im Ofen selbst machen. Neuerdings ist auch Siliciumcarbid (Carborundum) als Ersatz für Ferrosilicium im Grossen verwendet worden, und sollen die guten Erfolge den hohen Preis desselben wieder wettmachen. Ein niederrheinisches Stahlwerk soll im Jahre 20 t gebrauchen. — Natürlich kann man auch das Martin- und Thomas-Flusseisen mit flüssigem Spiegeleisen und Ferrosilicium oder flüssigem Silicospiegel fertig machen. Sollte der Stahl mit einem Siliciumgehalt von 0,15 bis 0,2 Proc. in der Coquille noch nicht vollständig ruhig sein, so genügt, um dies zu erreichen, ein ganz kleines Stückchen Aluminium. Ein Mangangehalt von 1 bis 1,25 Proc. übt, der Erfahrung gemäss, wenn der Stahl sonst nicht anormal verunreinigt ist, auf die Schlagproben von Schienen keinen nachtheiligen Einfluss aus.

Durch Verengung der Birnenmündung soll nach L. Pszczolka (D. R. P. Nr. 108900) erreicht werden, die Verengung besonders auch beim Verarbeiten Si- und P-armen Roheisens von Charge zu Charge leicht vornehmen oder verändern zu können. Die Einrichtung besteht im Wesentlichen aus einer auf die Convertermündung auf-

zusetzenden Kappe, welche eine kegelförmige Bohrung solcher Art besitzt, dass diese gewissermaassen die Fortsetzung der Birnenmündung bildet. Die Kappe kann in verschiedener Weise angebracht sein; gemäss vorliegender Erfindung hat dies aber in der Weise zu geschehen, dass sie von aussen befestigt und von aussen leicht zugänglich ist. Die Kappe (Fig. 63) besteht aus gekühlten, sauer oder basisch ausgemauerten oder ausgestampften Metallringen, deren Futter mit dem Ring ein Ganzes bildet. Die Ringe werden auf die Mündung der Birne aufgesetzt und durch äussere, auf dem Birnenhalse oder auf einer nahen Wand, einer Säule oder dergl. befindliche Befestigungsmittel, die gegen Eisen- und Schlackenauswürfe entsprechend geschützt sind, festgehalten.

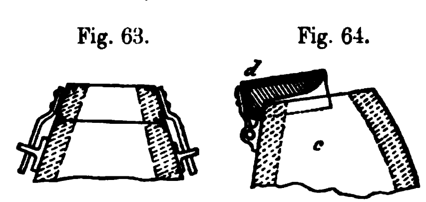


Fig. 63. Fig. 64.

Nach ferneren Angaben desselben (D. R. P. Nr. 108 901) sind gerade oder gekrümmte, gefütterte oder mit Kühlung versehene Deckel oder Klappen *d* (Fig. 64) vorgesehen, die durch aussen auf dem Birnenhalse oder auf einer nahen Wand, einer Eisenplatte, einer Säule oder dergl. befindliche Vorrichtungen gehalten, fest oder beweglich sein können.

Bessemern mit heissem Gebläse empfiehlt Wiborgh (Jernk. 1899). Erfahrungsmässig ist der Sauerstoffbedarf für 1000 k Roheisen durchschnittlich aus 300 cbm Luft von 0° und 760 mm vollständig erhältlich. Soll heisse Luft benutzt und die Operation in derselben Zeit wie mit kalter Luft beendet werden, so muss der Formenquerschnitt grösser gemacht werden. In diesem Falle braucht man einen entsprechend grösseren Kraftaufwand, um die Gebläseluft durch das Metallbad hindurch zu treiben. Die heisse Luft scheint sich also hiernach ungünstiger zu verhalten, aber in Wirklichkeit dürfte sich das anders gestalten. Durch Analysen von abziehenden Convertergasen haben Tamm und Snelus nachgewiesen, dass im Operationsanfang, bisweilen während der ganzen Zeit, freier Sauerstoff durch das Metallbad hindurchgeht. Dies ist besonders der Fall, wenn die Temperatur niedrig oder die Badtiefe gering ist, da nicht aller Sauerstoff verbraucht und der Luftverbrauch grösser wird als erforderlich ist. Aber es ist wahrscheinlich, dass heisse Luft die Verbrennung und damit die Absorption des Sauerstoffes befördert und dass somit von heisser Luft in der Praxis ein kleineres Gewicht verbraucht wird als gegenwärtig von kalter Luft, ebenso dass die Badtiefe vermindert werden kann. Diese beiden Umstände wirken dem höheren Kraftverbrauch entgegen, der andernfalls eine Folge des grösseren Volums der heissen Luft wäre. — Der Wärmeapparat muss so construirt sein, dass die Lufttemperatur beliebig gewechselt werden kann. Die Wärme, die man so dem Bade zuführen kann, ist nicht unbedeutend. Nach Vorstehendem führt 450° heisse Luft jeder Tonne zu reinigendem Eisen 418 hw zu. Nimmt man

die spec. Wärme des geschmolzenen Roheisens zu 0,3 an, so würde diese Wärme die Badtemperatur um 140° erhöhen können.

Amerikanische Stahlwerke für Bauconstructionen werden besprochen (Oesterr. Bergh. 1900, 542).

Tiegelstahl. O. Thallner (Z. Ingen. 1900, 442) beschreibt das Tiegelgussstahlwerk der Bismarckhütte. Man verwendet hier ebensowohl aus Schweden und Oesterreich bezogene Rohstoffe, als auch im eigenen Betriebe hergestellte Fabrikate. Aus Schweden bezieht man Herdfrischeisen, aus Oesterreich (den Alpenländern) Herdfrischstahl, in geringen Mengen auch Puddelstahl; letzteren erzeugt man auch selbst, und zwar aus Roheisen, das in Deutschland aus reinen schwedischen oder spanischen Erzen erblasen wurde. Die chemische Zusammensetzung dieser Eisensorten ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich (Proc.):

	C	Mn	Si	P	Cu	S
Schwedisches Herdfrischeisen:						
Wallon-Eisen . .	0,1 bis 0,4	0,1 bis 0,18	0,08 bis 0,15	0,005 bis 0,015	Spuren	Sp.
Lancashire-Eisen	0,08 „ 0,12	0,06 „ 0,12	0,05	0,01 „ 0,018	0,01 bis 0,015	„
Herdfrischstahl aus Steiermark . .	0,8 „ 1,3	0,15 „ 0,28	0,09 bis 0,16	0,006 „ 0,013	Spuren	„
Eigener Puddelstahl	0,8 „ 1,1	0,13 „ 0,24	0,06 „ 0,12	0,015 „ 0,020	0,015 bis 0,02	„

Jeder einzelne Puddelstahleinsatz wird chemisch auf den Gehalt an C, P und Cu untersucht und Stahl, welcher der vorerwähnten durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung nicht entspricht, im Martinofen zu Qualitäteisen verarbeitet. Von den Rohstoffen wird der Stahl (Rohstahl und Puddelstahl) in kleine Stücke zerbrochen, die je nach dem Bruchaussehen sortirt werden. Hierzu gehören sehr geübte Arbeiter, welche Unterschiede im Kohlenstoffgehalte von 0,2 Proc. mit einiger Sicherheit aus dem Bruchaussehen zu erkennen vermögen. Durch häufig wiederholte Durchschnittsanalysen werden die Sortirer überwacht. Das Herdfrischeisen wird, so wie es ist, nur zum geringen Theile für die Herstellung weicher Stahlgattungen verarbeitet. Der grössere Theil wird durch Cementiren in Stahl umgewandelt. Hierzu dienen 3 Cementiröfen von je rund 18 t Fassungsraum. Das Stangeneisen wird in gemauerten Kisten zwischen Holzkohle luftdicht eingepackt und dann bis zu einer Temperatur von 1200° erwärmt. Auf dieser Temperatur wird der Ofen so lange erhalten, bis die Probeentnahme einen Gehalt nahe an 1,5 Proc. C ergibt. Nach dem Erkalten des Ofens wird das zu Stahl gewordene Eisen ganz wie Rohstahl behandelt. Zur Erzeugung von 100 k Cementstahl werden im Mittel 5,88 k Holzkohlen und 208 k Steinkohlen verbraucht. — Der Stahl wird in Bismarckhütte in Kammerschmelzöfen unter der Hüttensohle mit Siemens'scher Regenerativfeuerung und seitlicher Gas- und Luft-

zuführung geschmolzen. Die Oefen werden von oben derart beschickt, dass in jede einzelne Kammer 9 bis 12 Tiegel, bei 3 Kammern also 27 bis 36 Tiegel mit einer Fassung von je 35 bis 40 k Einsatz eingebracht werden. Die 6 bis 8 Stunden zu heller Rothglut vorgewärmten Tiegel werden nach dem Einsetzen in den Ofen mittels Trichters gefüllt. Je nach dem Härtegrade des erzeugten Stahles und der Art der Tiegel liefert ein Schmelzofen in 24 Stunden 4 bis 6 Einsätze von je 900 bis 1400 k Gewicht. Der Verlauf des Schmelzens ist ebensowohl von der Temperatur im Schmelzofen als von der Art der verwendeten Tiegel abhängig. In Bismarckhütte verwendet man zu gleichen Theilen Graphittiegel mit einem verschieden hohen Kohlenstoffgehalte und fast kohlenstofffreie Thontiegel. Die kohlenstoffreichsten Graphittiegel sind aus 50 Th. Graphit mit rund 80 Proc. Kohlenstoff, 20 Th. rohem Thon und 30 Th. gebranntem Thon hergestellt. Die Thontiegel bestehen aus

rd. 40 Th. gebranntem Thon,
„ 33 „ rohem „
„ 20 „ Holzkohle und
„ 7 „ Koksmehl.

Der Stahl erleidet eine um so grössere Veränderung seiner chemischen Zusammensetzung, je höher der Kohlenstoffgehalt im Tiegel und je höher der Mangangehalt im Einsatz ist. Die Schaulinien für den Verlauf des Schmelzens bei einem Einsatz mit 0,4 Proc. C, 0,30 Proc. Mn und 0,10 Proc. Si in Tiegeln mit verschieden hohem Kohlenstoffgehalte sind in Fig. 65 dargestellt. Fig. 66 zeigt den Verlauf des Schmelzens

Fig. 65.

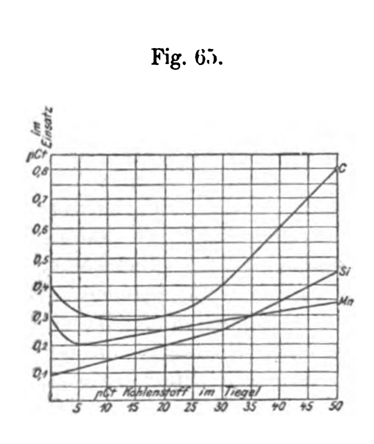
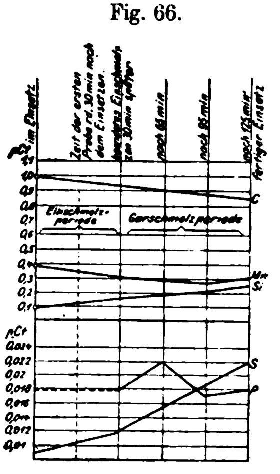


Fig. 66.



Der Phosphorgehalt im Einsatz war nicht bestimmt.

vom Einschmelzen bis zum Garschmelzen bei Anwendung kohlenstoffarmer Tiegel, die neben etwa 20 Proc. Graphit 0,05 Proc. Schwefel enthalten. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Stahles

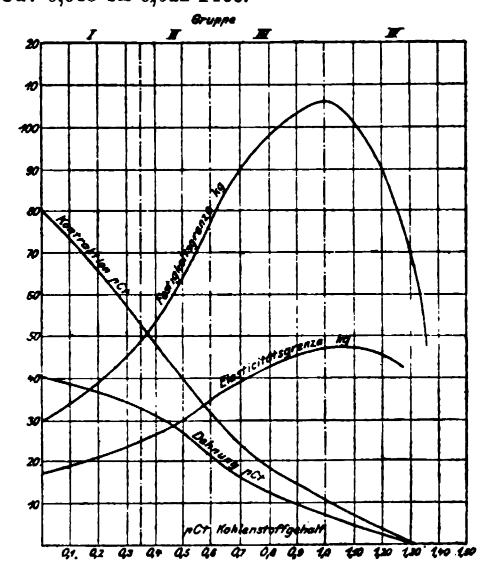
bewegt sich innerhalb sehr enger Grenzen. Die unter dem Einflusse des Mangans aus den Tiegelwandungen gelöste geringe Menge an Kohlenstoff wird ebensowohl zur Reduction eines Theiles des im Stahl enthaltenen Eisenoxyduls, wie des mit der gelösten Kieselsäure in die Schlacke gegangenen Mangans gebraucht. Dieses schützt durch seine Neigung, sich mit der Kieselsäure zu verbinden und in die Schlacke zu gehen, den Kohlenstoffgehalt vor der Verbrennung bei der Reduction des Siliciums und des Eisenoxyduls. Je manganärmer der Einsatz ist, um so weniger Kohlenstoff und Silicium aus den Tiegelwandungen werden reducirt, und um so mehr Kohlenstoff wird zu den Reductions- und Desoxydationsvorgängen aufgebraucht. Durch die Regelung des Mangangehaltes im Einsatze sowie durch die Herbeiführung einer manganreichen Schlacke kann man je nach der Art der verwendeten Tiegel den Verlauf des Schmelzens innerhalb enger Grenzen so regeln, dass die Schmelzung eine ganz bestimmte chemische Zusammensetzung erhält. — Das Schmelzen wird unterbrochen, sobald der Stahl gar geschmolzen ist, d. h. sobald die Absicht, ihn möglichst von Sauerstoff in der Form von Eisenoxydul und Schlacke zu befreien und eine gleichmässige Vertheilung des Kohlenstoffs und der übrigen Begleitstoffe des Eisens, insbesondere des Mangans, Siliciums und anderer legirter Metalle durch die Masse zu erzielen, erreicht ist. Beim Giessen des geschmolzenen Stahles in Formen beobachtet man bestimmte Vorsichtsmaassregeln, damit alle Fabrikationsfehler thunlichst vermieden werden. Es wurde die Anwendung des verlorenen Kopfes zur Vermeidung von Saugtrichtern gezeigt, ebenso die Vorkehrungen zur Erzielung von Blöcken, die auch in der Oberfläche von Spritzern, Schlackennestern, Poren u. s. w. möglichst frei sind, sowie die mühevolle Arbeit der Beseitigung fehlerhafter Stellen mittels Meissels und Hammers. — Die Blöcke werden in Bismarckhütte ausschliesslich unter Dampfhämmern von verschiedenem Fallgewicht weiter verarbeitet. Den Blöcken jedes einzelnen Einsatzes werden Bohrspäne zur chemischen Untersuchung entnommen, gleichzeitig auch ein kleiner Probeblock zur praktischen Untersuchung herangezogen. Einsätze, welche hierbei Mängel erkennen lassen, werden gänzlich ausgestossen. Dann werden die Blöcke bei der dem Härtegrade entsprechenden Temperatur zu Riegeln ausgeschmiedet. Die mit Einkerbungen versehenen erkalteten Riegel wandern in die Beizbottiche, wo sie in kochender schwefelsaurer Beize von anhaftendem Glühspan befreit werden. Darauf werden sie gebrochen und sowohl die Bruchfläche als die rein gebeizte Oberfläche einer strengen Untersuchung unterzogen. Im Innern fehlerhafte Riegel werden als Abfall sofort zur Seite gelegt, oberflächliche Mängel aber mit peinlichster Sorgfalt mit Meissel und Hammer oder auf der Schmirgelscheibe gänzlich entfernt. Die so gewonnenen Riegel von grosser Reinheit werden unter den Dampfhämmern zu Streckwaare verarbeitet, die vor dem Versandt nochmals einer gewissenhaften Prüfung unterzogen wird. Der Streckstahl wird je nach seinem Härtegrade, dem Verwendungszwecke und der

Qualität gestempelt und mit farbigen Etiketten versehen. Diese enthalten ferner eine in wenige Schlagworte gefasste Vorschrift über die geeignetsten Schmiedehärten und Anlasstemperaturen. Der reine Kohlenstoffstahl, welcher für die Werkzeugdarstellung hauptsächlich in Betracht kommt, wird nach dem Härtegrade eingetheilt. Da die Härte mit wachsendem Kohlenstoffgehalt steigt, so drückt man den Härtegrad allgemein durch diesen Gehalt aus. Genau ist die Eintheilung indess durchaus nicht, weil der Härtegrad durch den Gehalt an andern chemischen Beimengungen und durch die Beschaffenheit des Gefüges beeinflusst wird. — Naturharter Stahl hat eine Härte, die nach der Mohs'schen mineralogischen Scala zwischen 3 und 4 liegt; im gehärteten Zustande ritzt Stahl Glas, seine Härte liegt zwischen jener des Feldspaths und des Quarzes. Wie unzutreffend hiernach die Beurtheilung des Härtegrades von Stahl nach der Mohs'schen Härtescala wäre, ist einzusehen, wenn man die Arbeitsleistung eines gut gehärteten Drehstahles mit jener vergleicht, welche die grössere mineralogische Härte eines vorgeschichtlichen Feuersteinwerkzeuges herbeizuführen gestattet. Man kann also die Eignung eines Stahles nicht von seinem Härtegrade allein abhängig machen; es müssen hierzu noch die Eigenschaften der Elasticität und der Zähigkeit herangezogen werden, um ein richtiges Bild zu erhalten. — Nach der am meisten verbreiteten Begriffsfestlegung ist Härte der Widerstand, welchen ein Körper dem Eindringen eines andern, härteren Körpers entgegensetzt. Bei Umkehrung des Satzes fällt indess die Unvollständigkeit der Erklärung sofort in die Augen; denn zwei Körper, die dem Eindringen eines andern Körpers gleichen Widerstand entgegensetzen, können, sofern sie als eindringende Körper gedacht werden, ganz verschiedene Leistungen ergeben. Dieser Umstand führte Reiser zur Gliederung der Härte in zwei Gruppen. Er unterscheidet zwischen activer und passiver Höhe, deren erstere im Angriff, also an dem eindringenden Körper, deren letztere im Widerstande gegen das Eindringen zum Ausdruck kommt. Manganstahl mit 20 Proc. Mangan ist z. B. so hart, dass ihn keine Feile angreift; er hat jedoch eine so geringe Schneidkraft, dass er als Schneidwerkzeug nur bei ganz weichen Stoffen verwendbar ist. — Von Werkzeugstahl fordert man hohe active und passive Härte. Die Elasticität ist bekanntlich die Fähigkeit eines Stoffes, vorübergehende, nicht bleibende Formveränderungen annehmen zu können. Ihr Maass wird bestimmt aus dem Widerstande, den ein Körper einer vorübergehenden Formveränderung entgegensetzt, und aus dem Maasse der Formveränderung selbst. Die Zähigkeit eines Körpers ist durch den Widerstand, den er einer bleibenden Formveränderung entgegensetzt, und das Maass einer solchen zu erklären. Es ist nun klar, dass ein Stahl von der Härte des Diamants ganz unverwendbar wäre, wenn die Zusammenhangskraft der Gefügeteile gering und eine Bewegungsfähigkeit nicht vorhanden wäre. Solcher Stahl würde bei der Beanspruchung ohne Widerstand in seine Gefügetheile zerfallen. Je grösser die Zusammenhangskraft der Gefügetheile

ist, je grösser der Widerstand, den sie einer vorübergehenden, einer bleibenden Verschiebung entgegensetzen, um so härter „scheint“ ein Stahl, weil er der raschen Abnutzung durch die Lostrennung der kleinsten Gefügetheile nicht im gleichen Maasse unterworfen ist wie ein Stahl, dem bei höchster Härte die erwähnten Eigenschaften fehlen. — Je mehr Kohlenstoff ein Stahl enthält, um so grösser ist seine absolute Härte, je weniger der Stahl an chemischen Verunreinigungen einschliesst, um so grösser ist seine scheinbare Härte. Der Werkzeugstahl wird stets nach der scheinbaren Härte eingetheilt, die für die Praxis allein in Betracht kommen kann. Wenn man Stahl von verschiedenem Kohlenstoffgehalt, aber von sonst gleicher chemischer Zusammensetzung im ungehärteten Zustande unter gleichen Bedingungen auf seine Zerreissfestigkeit prüft, so erhält man die Schaulinien Fig. 67. Folgt man dem Verlaufe der Festigkeitslinie und der für die Elasticitätsgrenze, so sieht man, dass sie bis zu rund 1 Proc. Kohlenstoffgehalt ansteigen, von hier aber rasch abfallen. Die Linien für die Contraction und die Dehnung nähern sich bei rd. $1^1/_4$ Proc. Kohlenstoffgehalt der Abscissenachse. Wenn man nun, wie das hier geschehen ist, die Kohlenstoffgehalte nach dem Grade der Härtbarkeit, welchen der Stahl dadurch erhält, in Gruppen theilt, so gewinnt man dadurch ein Bild der Verwendbarkeit von Stahl nach dem Grade seiner Härte und nach seinen allgemeinen physikalischen Eigenschaften. Unter der Annahme, dass der Stahl reiner Kohlenstoffstahl, also frei von andern Beimengungen ist, insbesondere von einem höheren Gehalt an Mangan, kann die Zone der beginnenden schwachen Härtbarkeit bei einem Gehalt von rund 0,35 Proc. C gesucht werden. Bei diesem Kohlenstoffgehalt schliesst man die Gruppe I ab. Die Gruppe II geht bis 0,60 Proc. C, weil hier die unzweifelhafte Härtbarkeit des Stahles beginnt. Durch einen Kohlenstoffgehalt von 1 Proc. wird die Gruppe III begrenzt, weil

Fig. 67.

Zusammensetzung des Stahles:
C: 0,05 bis 1,50 Proc.
Mn: 0,20 ansteigend bis 0,50 Proc. bei 1,50 Proc. C.
P: 0,02 bis 0,03 Proc.
S: 0,008 bis 0,01 Proc.
Cu: 0,015 bis 0,022 Proc.



hier die Festigkeit des Stahles am grössten und seine Zähigkeit im ungehärteten Zustande in Ansehung der grossen Festigkeit noch als sehr hoch zu bezeichnen ist. — Der Stahl der Gruppe I ist zwar nicht härtbar, doch werden durch das Härten seine Festigkeitseigenschaften bekanntlich verändert. Stahl der Gruppe II findet umfangreiche Verwendung als Constructionsmaterial von höherer Festigkeit, wird aber zur Erhöhung seiner Festigkeitseigenschaften selten gehärtet. Zu Werkzeugen wird er selten benutzt, und wenn dies der Fall ist, nur zu solchen, von denen geringe Schneidkraft verlangt wird und die bei kleinen Querschnitten gehärtet werden; so z. B. Sicheln, Holzbohrer, Sensen u. s. w. Ferner stellt man aus Stahl dieser Gruppe Gegenstände dar, die bei geringer Härte grosse Elasticität erfordern, als: alle Gattungen von Spiral-Wagenfedern und dergl. mehr. Der eigentliche Werkzeugstahl ist in Gruppe III zu suchen. Während man den Stahl, welcher nach der oberen Grenze zu liegt, überall da verwenden wird, wo grosse Schneidkraft bei mehr ruhiger Belastung des Werkzeuges erforderlich ist, wird man Stahl, der starken Stössen oder Schlägen ausgesetzt ist und von dem man doch auch grosse Härte verlangt, in der Mitte dieser Gruppe zu suchen haben, dagegen Stahl, von welchem grössere Zähigkeit als Härte verlangt wird und der starken Prellschlägen und Stössen ausgesetzt ist, an der unteren Härtegrenze. So wird man z. B. zu Gewindebohrern, Fräsern, Reibahlen, Spiralbohrern u. s. w. Stahl mit 0,9 bis 1 Proc. Kohlenstoffgehalt wählen, dagegen zu Hand- und Kreuzmeisseln, zu Bohrern, bei denen die gehärtete Masse des Stahles stossweise auf Torsion beansprucht wird, Stahl mit etwa 0,75 bis 0,85 Proc. Kohlenstoffgehalt. Zu Döppern, Kaltschrötern, Hämmern, Schlägeln, in der Wärme arbeitenden Matrizen und Patrizen wird man mit Vortheil die weichsten Stahlgattungen benutzen. — Stahl der Gruppe IV, der grosse Härte und verhältnissmässig geringe Zähigkeit besitzt, wird ausschliesslich zu ruhend beanspruchten Werkzeugen, bei welchen es vor allem auf grosse Schneidkraft ankommt, verwendet; die Druckfestigkeit von Stahl dieser Gruppe steigt mit dem Kohlenstoffgehalt. Man wird ihn also anwenden z. B. zu Drehmessern, Schnitten, Maschinentheilen, bei denen es auf grossen Widerstand gegen Abnutzung ankommt, zu Werkzeugen, welche unter grossem Druck arbeiten, z. B. zu Münzstempeln, Pressmatrizen und -patrizen, Ziehringen, Ziehdornen u. s. w.

Zum beschleunigten Abkühlen ausgeglühter Metallstücke, insbesondere von Panzerplatten, Geschützen u. dgl., werden nach E. D. Wassel (D. R. P. Nr. 109 351) die glühenden Metallstücke mit einem flüssigen Metalloxyd, z. B. Eisenoxyd, mit oder ohne Zusatz von Kalk umgossen, worauf die Gegenstände in einem Ofen etwa 24 Stunden auf einer Temperatur von 425 bis 650° erhalten und dann langsam abkühlen gelassen werden.

Elektrisch-hydraulische Schweisseinrichtung von Breuer, Schumacher & Cp. (D. R. P. Nr. 115 170) ist gekennzeichnet durch die Combination einer die Metallstücke schweisswarm

machenden bez. sie schweisswarm erhaltenden elektrolytischen Zelle mit einer mindestens mit ihren Presswerkzeugen in den Elektrolyten eintauchbaren oder eintauchenden hydraulischen Presse zur schnellen und starken, der Vorwärmung der Metallstücke entsprechenden Zusammenpressung und vollständigen, eigentlichen Schweissung der Metallstücke unter vollkommenem Ausschluss einer Oxydation im Elektrolyten selbst bez. in der die Schweissstelle umgebenden Wasserstoffhülle.

Einrichtung zum Schweissen und Schmelzen mit Hilfe des Lichtbogens. Nach H. Drösse (D. R. P. Nr. 104998) wirken auf das Werkstück gleichzeitig zwei Lichtbogeu ein, von denen der eine, indirect wirkende, zwischen den Elektroden, der andere, direct wirkende, zwischen dem Werkstück und einer Elektrode derart gebildet und erhalten wird, dass ersterer in Folge elektrodynamischer Anziehung zwischen den beiden Lichtbogen nach dem Werkstück hin abgelenkt wird. Durch die vereinigte Wirkung beider Lichtbogen wird das Verfahren abgekürzt und die Oxydation des bearbeiteten Materials vermindert.

Verfahren, Stahlwaaren aller Art zur Verhinderung der Oxydation vor dem Härten galvanisch zu überziehen. Nach E. Hammesfahr (D. R. P. Nr. 105027) werden Stahlwaaren aller Art vor dem Härten zur Verwendung ihrer Oxydation und des Verziehens galvanisch mit einem geeigneten Material überzogen.

Das Verhalten von Eisen und Stahl zu Wasser und atmosphärischen Einflüssen prüfte H. M. Howe (Eng. Min. 70, 188). Es ergab sich, wenn man die Corrosion von Schweisseisen = 100 setzt:

	Seewasser	Frisches Wasser	Witterung	Durchschnitt
Schweisseisen . . .	100	100	100	100
Weicher Stahl . . .	114	94	103	103
3proc. Nickelstahl . .	83	80	67	77
25proc. Nickelstahl .	32	32	30	31

Versuche über das Arbeitsvermögen und die Elasticität von Gusseisen mit hoher Zugfestigkeit von C. Bach (Z. Ingen. 1900, 409).

Den gegenwärtigen Stand der Metallographie bespricht E. Heyn (Z. Ingen. 1900, 137), desgl. die Umwandlung des Kleingefüges bei Eisen und Kupfer durch Formänderung (das. S. 503).

Die untere Grenze des kritischen Punktes A_2 nach Osmond bespricht H. Kamps (Stahleisen 1900, 989). Darnach ist als bewiesen anzusehen, dass die untere Grenze des kritischen Punktes A_2 für Eisensorten verschiedener Zusammensetzung bei sehr verschiedenen, und jedenfalls bedeutend tieferen Temperaturen liegt, als dies bisher angenommen wurde, so dass man statt von einem kritischen Punkt A_2 richtiger von einer kritischen Zone A_2 spricht. Späteren Untersuchungen aber muss es vorbehalten bleiben, den genaueren Zusammenhang zwischen der Lage der unteren Grenze dieser Zone einerseits und der chemischen Zusammensetzung, sowie anderen Factoren,

z. B. wahrscheinlich auch der mechanischen Bearbeitung andererseits, aufzuklären. Von praktischem Interesse dürfte das speciell für die Fabrikation von Dynamoblechen sein. Osmond erklärt die magnetischen Grössen als lediglich abhängig von dem Verhältniss von β-Eisen zu α-Eisen und schreibt dem Härtungskohlenstoff nur einen indirecten Einfluss zu, insofern er die Umwandlung von β-Eisen in α-Eisen erschwert. Nach Kamps spielen auch der Härtungskohlenstoff, die Korngrösse, sowie die Möglichkeit einer Allotropie der ausser Kohlenstoff dem Eisen noch beigemengten Elemente durch Beeinflussung der intermolecularen Reibungsverhältnisse selbständige Rollen. Diese letzteren Factoren würden dann auch ohne Weiteres die Einwirkung einer unterhalb 350° liegenden thermischen Behandlung des Eisens auf seine magnetischen Eigenschaften erklären.

Eisen-Kohlenstofflegirungen nach Osmond und Roberts-Austen bespricht E. Heyn (Stahleisen 1900, 625). Sehr kohlenstoffarme Legirungen haben zwei getrennte, deutlich ausgeprägte Haltepunkte Ar_3 und Ar_2, bei deren erstem die Umwandlung von γ-Eisen in β-Eisen, und bei deren letztem der Uebergang von β-Eisen in das bei gewöhnlicher Temperatur stabile α-Eisen stattfindet. Kohlenstoffeisenlegirungen mit weniger als 0,35 Proc. Kohlenstoff haben drei Haltepunkte: Bei Ar_3 findet eine Ausscheidung von β-Eisen aus der festen Lösung von Kohlenstoff (bez. Carbid) in γ-Eisen (Martensit) statt. Bei Ar_2 beginnt der Uebergang des Eisens in α-Eisen. Bei Ar_1 tritt Zerfall der übrig gebliebenen festen Lösung von Kohlenstoff (bez. Carbid) in γ-Eisen in ihre Lösungsbestandtheile: α-Eisen (Ferrit) und Cementit, also Perlitbildung ein. Der unter dem Mikroskop beobachtete Ferrit ist α-Eisen, zeigt aber gegenüber dem β-Eisen keinerlei mikroskopische Unterschiede. — Legirungen mit 0,35 bis 0,8 Proc. Kohlenstoff zeigen zwei Haltepunkte. Der obere $Ar_{3,2}$ gibt die Temperatur, bei welcher sich aus der festen Lösung von Kohlenstoff (bez. Carbid) in γ-Eisen (Martensit) β-Eisen ausscheidet, das unmittelbar weiter in α-Eisen übergeht. Der untere Ar_1 ist der Perlitpunkt. — Legirungen mit etwa 0,8 Proc. Kohlenstoff zeigen einen einzigen Haltepunkt $Ar_{3,2,1}$, in welchem die feste Lösung von Kohlenstoff (bez. Carbid) in γ-Eisen (Martensit) sich ohne Weiteres in Ferrit (α-Eisen) und Cementit spaltet, also Perlit bildet. — Legirungen mit über 0,8 Proc. Kohlenstoff haben zwei Haltepunkte, von denen der obere der Cementitausscheidung, der untere der Perlitbildung entspricht. Linie B C gibt die Temperatur, bei welcher γ-Eisen mit Kohlenstoff (bez. Carbid) gesättigt ist. Beim Unterschreiten dieser Temperatur scheidet sich der Ueberschuss an Carbid als Cementit aus. Die dabei stattfindende Wärmeentwickelung entspricht einem Krystallisationsprocess.

Die Structur der Metalle besprach J. A. Ewing in der Royal Institution. Er zeigte, dass die Oberfläche eines durch Poliren und Aetzen behandelten Metalles nicht homogen ist, sondern zahlreiche Körner mit unregelmässiger Begrenzung zeigt. Jedes dieser Körner ist

ein Krystall, wesentlich aus einer Menge vollkommen gleichartiger Theile zusammengesetzt. Diese krystallinische Structur erklärt die verschiedenen Arten des Glanzes, die ein Stück zeigt, wenn man es in unter verschiedenen Winkeln einfallendem Lichte betrachtet, weil die Zurückwerfung des Lichtes von den verschiedenen Flächen in verschiedenen Richtungen stattfindet; ein weiterer Beweis für den geometrischen Charakter der Structur zeigt sich in der regelmässig geometrischen Form der Gruben, welche durch winzige Theilchen eingeschlossener Luft gebildet werden, wenn Cadmium z. B. auf eine vollkommen glatte Fläche, wie Glas, gegossen wird. — Nachdem ein Stück Metall einem Drucke ausgesetzt war, waren die dasselbe zusammensetzenden Körner in ihrer Form nicht sehr verändert, aber sie zeigte in charakteristischer Weise Reihen von parallelen Linien. Diese Linien waren nicht, wie es auf den ersten Blick schien, winzige Spalten, sondern in Wirklichkeit Stufen, entstanden durch das Rutschen eines Theiles der krystallinischen Körner über den anderen. Dieses Rutschen fand in mindestens 3 Richtungen statt, und diese Thatsache erklärt, wie das krystallinische Aggregat im Stande ist, seine äussere Form zu ändern; die Elasticität von Metallen ist das Resultat solcher Rutschungen, daraus folgt, dass ein Metall seine krystallinische Structur stets beibehält, trotz des Druckes. Eine andere Wirkung hohen Druckes ist die Entstehung von Zwillingskrystallen. Versuche mit Blei ergaben, dass in seiner krystallinischen Structur, lange nachdem es gequetscht wurde, ein langsames Wachsthum vor sich geht; während zuerst die Structur sehr feinkörnig war, zeigte es in 6 Tagen verhältnissmässig grosse krystallinische Körner, welche mit der Zeit immer deutlicher sichtbar wurden. Dieser Wachsthumsprocess wurde durch Wärme beschleunigt, und es ist eine noch unerklärte Thatsache, dass gewisse Krystalle weit rascher wachsen als andere. Dasselbe kann man auch bei anderen Metallen, wie z. B. bei Cadmium, beobachten. Die Frage, wie dieses Wachsthum vor sich geht, und wie ein Krystall seinen Umfang auf Kosten anderer vergrössern kann, lässt sich theilweise beantworten. An den Grenzen zwischen jedem der Krystalle dürften sich alle vorhandenen Unreinigkeiten ansammeln, und diese dürften im Allgemeinen ein leichter schmelzbares Element, eine „eutektische Legirung" bilden; in dieser dürfte sich der Krystall auf einer Seite auflösen, während sich ein Niederschlag aus ihm auf der anderen bilden dürfte. (Oesterr. Bergh. 1900, 519.)

Einfluss des Härtens auf die Verbindungsweise der im Stahle vorhandenen Elemente. Carnot und Goutal (C. r. 131, Nr. 2) meinen, dass in den manganhaltigen Stahlsorten das Härten keinen Einfluss ausübt auf die Verbindungsweise des Schwefels und des Phosphors, dass dagegen Arsen ein ähnliches Verhalten zeigt wie Kohlenstoff, indem es sich nach dem Härten in chemischer Verbindung, nach langsamem Abkühlen aber frei und isolirt vorfindet, und endlich, dass jeder chemischen Verbindung mit dem Eisen im langsam wie im jäh abgekühlten Stahle Kupfer sowohl als auch Nickel abhold zu sein

scheinen. — Die Schwefel und Mangan enthaltenden Stahlsorten zeigen langsam abgekühlt den Schwefel reichlicher und vorzugsweise an Mangan gebunden als an Eisen (also mehr MnS als FeS). Bei der Auflösung in neutralem Doppelchloride von Kupfer und Kalium erhält man einen Rückstand von Kupfersulfür, der dem vom Lösungsmittel zerlegten Mangansulfür entspricht, während unter gleichen Bedingungen Eisensulfür unverändert bleiben würde. Verfährt man nun auf gleiche Weise mit einem gehärteten Stahl, der 0,17 Proc. Kohlenstoff, 0,65 Proc. Mangan und 0,18 Proc. Schwefel enthält, und wäscht man den Rückstand sorgfältig, so findet man auch da den gesammten Schwefel an Kupfer gebunden, genau im Verhältniss der Atomgewichtszahlen (in 10 g Stahl 16,8 mg Schwefel und 34,1 mg Kupfer). Demnach darf man annehmen, dass das Härten die Verbindungsweise des Schwefels in manganhaltigen Stahlsorten nicht abändert. — Es wurde nachgewiesen, dass phosphorhaltiger Stahl, nach allmählichem Abkühlen mit neutralem Kupfer-Kalium-Chlorid behandelt, eine Phosphoreisenverbindung hinterlässt, in der die gesammte Menge des Phosphors aus dem zur Prüfung verwendeten Stahlstück enthalten ist; zahlreiche Analysen haben gezeigt, dass die Zusammensetzung dieser Verbindung im Mittel der Formel Fe_3P entspricht. An dieser Gruppirung ändert auch die Gegenwart einiger Procente von Mangan nichts, indem der gesammte Phosphor an das Eisen allein gebunden bleibt. Bei gleicher Behandlung einer Probe von gehärtetem Stahl, der 0,35 Proc. Kohlenstoff, 1,48 Proc. Mangan und 0,37 Proc. Phosphor enthielt, wurde nun ganz dieselbe manganfreie Phosphoreisenverbindung erhalten wie aus nicht gehärtetem Stahl; 10 g Stahl lieferten nämlich einen unlöslichen Rückstand, der 33,2 mg Phosphor und 165 mg Eisen, aber keine Spur von Mangan enthielt. Also wird auch die Verbindungsform des Phosphors in manganhaltigem Stahl durch das Härten nicht verändert. — Arsen scheint im ungehärteten Stahl keine Verbindung mit Eisen einzugehen, sondern sich einfach in Lösung vorzufinden. Es wurde ermittelt, dass derartige Stahlsorten bei Behandlung mit schwacher Säure unter Mitwirkung der Luft einen Rückstand aus freiem Arsen geben, ohne dass in den gasförmigen Producten oder in der Lösung ein Arsenverlust zu bemerken wäre. Anders ist nun das Verhalten bei gehärteten Stahlstücken; von solchen lieferte eine 10 g schwere Probe, die 1,12 Proc. Arsen und 0,09 Proc. Kohlenstoff enthielt, bei Lösung in Schwefelsäure von 7 Proc. und in Berührung mit der Luft einen Rückstand, der getrocknet 0,265 g wog und ziemlich das ganze vorhanden gewesene Arsen umschloss; erhitzte man ihn in einem Strom von reinem und trockenem Stickstoff bis unter Rothglut, so verlor er an freiem Arsen und Wasser 0,126 g; der festgebliebene Theil wurde nun in Salpetersäure gelöst und diese Lösung in Gegenwart von Schwefelsäure bis zum Auftreten weisser Dämpfe eingedampft. Ein wenig Silicium trennte man durch Filtern ab. Die Arsensäure wurde durch schweflige Säure reducirt, die man durch Aufkochen vertrieb. Der Schwefelwasserstoff fällte ein Gemenge

von Sulfüren des Arsens und Kupfers aus, das man mit Hilfe von Ammoncarbonat trennte; schliesslich wurde das Eisen nach Ueberoxydation durch Ammoniak gefällt. Gefunden wurden so 45,2 Proc. Arsen, 40 Eisen, 11,6 Kupfer, 2,4 Silicium, entsprechend den Atomgewichten 0,7 Arsen, 0,8 Eisen und 0,2 Kupfer. Lässt man das Silicium ausser Betracht, indem man es nur als Verunreinigung gelten lässt, so entspricht die abgeschiedene Arsenverbindung der Formel M_3As_2. Jedoch lässt die zufällige Gegenwart des Kupfers in dem Probestück Zweifel bestehen über die Zusammensetzung der Eisen-Arsen-Verbindung. Deshalb wurde ein Controlversuch unternommen und ein Probestück von kupferfreiem Stahl gehärtet, der 4,25 Proc. Arsen enthielt. Zwei nach oben angegebener Methode ausgeführte Bestimmungen ergaben da für die Zusammensetzung der Rückstände in Hunderttheilen die hier unter I und II stehenden Zahlen:

	I	II	IIa
Arsen . . .	40,2	40,3	40,1
Eisen . . .	59,0	59,5	59,7

Wenn man nun eine geringe Menge von schwierig hiervon auszuscheidendem Eisencarbid nicht mit in Rechnung bringt, so entspricht das Verhältniss des Atomgewichts annähernd der Formel Fe_2As mit der vorstehend unter IIa angegebenen procentualen Zusammensetzung. Bei diesen Controlversuchen ist aber, im Gegensatz zu dem Vorgange bei dem zunächst untersuchten, kupferhaltigen Stahle, eine merkliche Menge von Arsen während des Aufschliessens mit schwacher Säure in Lösung gegangen. — Diese Ergebnisse beweisen, dass langsam erkalteter Arsenstahl das Arsen nur im freien Zustand enthält, gehärteter dagegen gleicher Weise ein Eisenarsenid führt, dem die Formel Fe_2As als wahrscheinliche oder doch der wahren zunächst kommende beizulegen ist, jedoch unter der Voraussetzung, dass im kupferhaltigen Stahl eine einfache oder Doppelverbindung von Arsen existiren kann, die noch reicher an Arsen ist. Das Arsen zeigt also in den Eisenhüttenproducten ein Verhalten nach Art des Kohlenstoffs; beim Härten tritt es in bestimmte chemische Verbindungen ein, während es sich jeder solchen entzieht und sich isolirt unter dem Einfluss einer langsamen Abkühlung. — Von Kupfer enthaltenden Stahlsorten wurde nachgewiesen, dass sie im nichtgehärteten Zustande bei Behandlung mit schwacher Säure und mit Sauerstoff einen Rückstand aus reinem Kupfer hinterlassen; das gleiche thun gehärtete Probestücke. Um einem Irrthum in der Deutung der Erscheinungen vorzubeugen, der aus der möglichen Fällung des in Lösung gehenden Kupfers durch noch nicht gelöstes Eisen entstehen könnte, wurde die Methode der Aufschliessung abgeändert, indem man sich als Reagens einer durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd sorgfältig neutralisirten Lösung eines Ammoniumsalzes bedient; das Eisen wandelt sich da in Eisenoxyd um, das man von der dichteren, noch nicht umgewandelten Masse durch einfache Bewegung und Decantation trennt. Während der ersten Tage der Aufschliessung geht das

Kupfer nicht in Lösung. Sobald sich Spuren dieses Metalls in dem decantirten Wasser zu zeigen beginnen, wäscht man den Rückstand sorgfältig aus, trocknet ihn mit absolutem Alkohol, darauf mit Aether und betrachtet ihn unter dem Mikroskop. Da sind die zarten und gewundenen Fäden aus reinem Kupfer leicht zu erkennen, die verwickelt sind mit der noch nicht aufgelösten Masse, und sich manchmal weit genug ausserhalb derselben verlängern. Ganz verschieden hiervon ist der Anblick, den unter gleichen Bedingungen auf das Eisen gefälltes Kupfer bieten würde; er entspricht vielmehr dem, den ein gediegenes Metall aufweist, das durch nachträgliche Verfestigung der Masse eines anderen, weniger schmelzbaren Metalls (in Form von Einschlüssen) eingestreut ist. Behandelt man diese Masse mit Ammoniak, dem ein wenig Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt ist, so löst man das freie Kupfer und man kann in der Aufschliessung mit Ammoniumchlorhydrat fortfahren. Nach wiederholter Abwechselung in der Behandlung mit Chlorhydrat und mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd erhält man einen äusserst geringen, nichtmagnetischen Rückstand, der noch Eisen und Kupfer umschliesst. Auf die Frage, ob derselbe eine Legirung oder eine Kohlenstoffverbindung sei, wagen die beiden Forscher in Anbetracht seiner überaus geringen Menge noch keine Antwort zu geben. Andererseits kann man beobachten, dass eine verdünnte ammoniakalische Lösung mit ganz geringem Zusatze von Wasserstoffsuperoxyd bei directer Einwirkung auf fein gepulverten Kupferstahl eine theilweise Lösung des Kupfers hervorruft, die sich in einer schwachen Blaufärbung zu erkennen gibt. Diese Thatsachen führen zu der Annahme, dass in den Stahlsorten mit geringem Kupfergehalt, gleichviel, ob sie gehärtet sind oder nicht, der grösste Theil des Kupfers in keine festbestimmte Verbindung mit Eisen eintritt. — Dieselben Aufschliessungsverfahren lieferten bei ihrer Anwendung auf gehärtete Stahlstücke von geringem Nickelgehalt keine Ergebnisse, die sichere Schlussfolgerungen gestatten; die beiden Metalle, Eisen und Nickel, gingen eben gleichzeitig in Lösung, wie sie das auch bei langsam erkaltetem Stahl thun. Auch fand sich kein Nickelcarbid in den gehärteten oder nicht gehärteten Proben mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt, so dass sich das Nickel da frei befindet im Zustande der Mischung oder Lösung, in einer bestimmten Legirung. (Stahleisen 1900, 1065.)

Lösungstheorie in Bezug auf kohlenstoffhaltiges Eisen bespricht Stansfield (J. Iron 1900).

Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre bespricht H. v. Jüptner (Stahleisen 1900, 1205), desgleichen die Lösungstheorie von Eisen und Stahl (Oesterr. Bergh. 1900, 29), desgleichen die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung des Stahles und seinen mechanischen Eigenschaften (Stahleisen, 1900, 939).

Allotropie des Eisens. Galy-Aché (C. r. 129, 1230) schliesst aus seinen Versuchen, man könne das bei hohen Temperaturen

stabile β-Eisen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten einerseits durch jähe Erkaltung, andererseits durch Deformirung des Metalls; aber das β-Eisen werde wiederum zu dem bei gewöhnlicher Temperatur stabilen α-Eisen entweder langsam bei gewöhnlicher Temperatur oder rasch bei deren Steigerung, selbst wenn diese den Umwandlungspunkt noch nicht erreicht.

Die allotropischen Umwandlungen des Eisens besprach Le Chatelier auf dem internationalen Congress in Paris am 27. Juni 1900. Bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke nimmt ein und derselbe Körper nur einen der verschiedenen allotropischen Zustände an, welcher gewöhnlich als stabil bezeichnet wird. Bei fortgesetzter Zunahme von Temperatur und Druck tritt, wenn diese beiden Grössen einen bestimmten Werth erreicht haben, eine Umwandlung in denjenigen Zustand ein, welcher am beständigsten ist. Man sagt der Körper passirt den Umwandlungspunkt. Kehrt man zu den anfangs herrschenden Bedingungen zurück, so ist die Umwandlung die umgekehrte. Thatsächlich ist aber dieser Vorgang niemals vollständig umkehrbar. Die hierbei immer eintretenden Verzögerungen sind analog der mit mechanischen Processen zusammenhängenden Reibung. Diese als Folgeerscheinung der grossen Härte der Metalle eintretenden Verzögerungen sind insofern von Wichtigkeit, als sie die ausserordentlichen Schwierigkeiten bedingen, welche beim Studium ihrer Umwandlungen zu bewältigen sind. Die Volumänderungen, welche im Gefolge dieser Umwandlungen auftreten, verlangen einen um so grösseren Arbeitsaufwand, je härter der betreffende Körper ist. Die bei der chemischen Umsetzung frei werdende Arbeitsmenge ist bei der umkehrbaren Umwandlung gleich Null und nimmt nur bei genügender Entfernung von diesem Punkte einen messbaren Werth an. Diese für das Studium der Zustandsänderungen des Eisens und Stahls so wichtigen Betrachtungen sind sehr oft ausser Acht gelassen worden. — Das Eisen weist mindestens drei Umwandlungspunkte auf, möglicherweise sogar eine grössere Anzahl. Für keinen dieser Punkte ist aber bisher die genaue Temperatur ermittelt. Nur die äussersten Grenzen, zwischen denen sie voraussichtlich liegen, welche sich manchmal zwischen 50° bewegen, sind bekannt. Die Umwandlung A_2, nach Osmond bei 750°, scheint in einem Intervalle von etwa 30° stetig zu verlaufen; die hierbei auftretende Volumänderung ist unbedeutend und auch die Wärmeentwickelung eine sehr geringe. Bei ungefähr 900° geht die Umwandlung A_3 vor sich. Dieselbe ist sowohl von einer bedeutenden Wärmeentwickelung, wie auch von einer Aenderung der linearen Ausdehnung im Betrage von 0,25 Proc. begleitet; ausserdem findet noch eine beträchtliche Aenderung des elektrischen Widerstandes statt. Die bisher noch wenig studirte Umwandlung A_4 geht bei ungefähr 1300° vor sich. Roberts-Austen hat bei 500° eine mit A_0 bezeichnete Umwandlung angegeben, welche bei sehr reinen Eisensorten eintreten soll. — Stahl, namentlich derjenige mit einem Gehalte bis 0,9 Proc. Kohlenstoff, besitzt eine wichtige

Umwandlung, Recalescens genannt, welche die Bezeichnung A_1 erhielt. Man hat geglaubt, dass diese Umwandlung eine einfache ist, genannt die Umwandlung des Perlits. — Plättchen aus Cementit Fe_3C und Ferrit oder reinem Eisen in einer festen Lösung von Eisen und Kohlenstoff, dem Martensit. Thatsächlich existiren zwei aufeinander folgende Umwandlungen, welche so nahe bei einander liegen, dass sie schwer unterschieden werden können. Zuerst findet der Uebergang des Perlits in Troostit statt, welcher eine magnetische Lösung von Eisen und Kohlenstoff ist; der vorhandene Kohlenstoff ist demnach als Härtungskohle vorhanden. Hierauf findet die Umwandlung des Troostit in Martensit statt. Die gesammten Recalescenserscheinungen sind von zwei aufeinander folgenden Aenderungen der linearen Ausdehnungen im gleichen Betrage und im entgegengesetzten Sinne, deren Grösse ungefähr 0,1 Proc. entspricht, begleitet. — Wenn man Stahl oberhalb seines Recalescenspunktes härtet, so bleibt der Martensit im Zustande einer festen Lösung, wird aber im Allgemeinen wieder magnetisch. Manchmal tritt aber der Fall ein, dass er unmagnetisch bleibt und führt er dann den ihm von Osmond gegebenen Namen Austenit. Wahrscheinlich unterscheidet sich letzterer gar nicht von dem unmagnetischen Martensit; es ist dies der Fall in seinem normalen Zustande bei hohen Temperaturen. Der magnetische Martensit des gehärteten Stahles ist als eine hiervon verschiedene Varietät anzusehen und sollte mit einem eigenen Namen bezeichnet werden. Die dem Eisen und Stahl zugesetzten fremden Elemente verzögern diese Erscheinungen, wie das Wolfram, oder sie verschieben die Umwandlungspunkte, wie das Nickel, Mangan, Silicium [1]).

Prüfungsverfahren bei der Uebernahme von Stahlschienen bespricht A. Martens (Stahleisen 1900, 369).

Eisen und Phosphor. J. E. Stead (Stahleisen 1900, 7) beobachtete, dass beim Lösen des Eisens in Kupferchloridlösung nach Schneider (J. 1897, 251) neben dem Phosphid Fe_3P eine andere phosphorhaltige Verbindung zurückbleibt. Er behandelt daher die Probe mit kalter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew.; Phosphid bleibt wesentlich zurück. Er fand so, dass in kohlenstoffarmen Eisensorten bei langsamer Abkühlung ein Phosphorgehalt bis 1,63 Proc., bei rascherer Abkühlung bis 1,75 Proc. im Eisen gelöst bleiben kann, während ein Ueberschuss als freies Phosphid Fe_3P sich in Form einer Umhüllung der Krystallkörner oder einer unregelmässig dazwischen vertheilten eutektischen Masse absondert. Er nimmt an, dass der gelöst gebliebene Phosphor gleichfalls als Phosphid Fe_3P gelöst ist, so dass also das freie Phosphid einfach aus der Lösung, in der es bereits zugegen war, ausgeschieden und nicht etwa neugebildet worden war. Im Phosphoreisen, welches mehr als 15,6 Proc. Phosphor enthält, lässt sich ausser dem Phosphide

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 4. Aufl. (Leipzig 1900) S. 216.

Fe_3P ein zweites von der Zusammensetzung Fe_2P, also mit 21,7 Proc. Phosphor, nachweisen. Kohlenstoff begünstigt die Abscheidung des freien Phosphids Fe_3P. Eine der Thomasbirne entnommene Probe mit 0,6 Proc. Phosphor enthielt nach dem Cementiren

Kohlenstoff	1,16
Phosphor im freien Phosphid Fe_3P	0,02
„ „ Eisen gelöst	0,61
Gesammtphosphor	0,63

Ein Stab Puddeleisens besass nach dem Cementiren folgende Zusammensetzung:

	Kohlenstoff	Phosphor		
		im freien Phosphid	im Eisen gelöst	Gesammtphosphor
Aeussere Schicht 3 mm stark . .	1,35	0,054	0,441	0,495
Zweite „ 6 „ „ . .	0,96	0,028	0,462	0,490
Dritte „ 9 „ „ . .	0,75	0,000	0,500	0,500

In beiden Proben ist demnach trotz des ziemlich hohen Kohlenstoffgehalts und des anhaltenden Glühens die Menge des freien Phosphids nur unbedeutend. Die cementirten Proben wurden nunmehr in Magnesiatiegeln geschmolzen und langsam abgekühlt, worauf sich nachstehende Zusammensetzung ergab:

	Kohlenstoff	Phosphor		
		im freien Phosphid	im Eisen gelöst	Gesammtphosphor
Thomaseisen	1,16	0,27	0,36	0,63
Puddeleisen	1,10	0,21	0,29	0,50

Man unterwarf nun ein Stück mit sehr hohem Phosphorgehalte, 1,96 Proc., dem Cementiren. Das Eisenstück enthielt dann in verschiedenen Abständen von der Aussenfläche:

	Kohlenstoff	Phosphor		
		im freien Phosphid	im Eisen gelöst	Gesammtphosphor
Im Mittelpunkte	Spur	0,94	1,02	1,96
„ Kerne durchschnittlich . . .	0,23	0,94	1,00	1,94
„ 1. Abstande davon	0,89	0,86	0,66	1,52
„ 2. „ „	0,93	0,61	0,69	1,30
„ 3. „ „	1,20	0,38	0,67	1,05
Aeusserlich	1,31	0,29	0,62	0,91

Je mehr Kohlenstoff demnach eindrang, desto mehr wurde der Phosphor dadurch verdrängt. — Ein Phosphorgehalt verringert die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Kohlenstoff. Es wurden Mischungen des Eisenphosphids mit verschiedenen Gewichtsmengen reinen Eisens im Holzkohlentiegel geschmolzen. Man erhielt bei einem

		Kohlenstoffgehalt
Phosphorgehalte der Mischung gleich	0	4,15
" " " "	4,10	3,25
" " " "	7,90	2,00
" " " "	13,00	0,70
" " " "	16,00	0,00

Zur Ermittelung, ob ein Phosphorgehalt des Roheisens von Einfluss auf die Graphitbildung sei, wurde Eisen mit Siliciumeisen und Eisenphosphid in verschiedenen Gewichtsverhältnissen im Holzkohlentiegel geschmolzen. Die Untersuchung der erfolgten Roheisenkönige ergab:

	I	II	III	IV	V
Gebundene Kohle . .	1,10	0,56	0,11	0,00	0,00
Graphit	2,62	1,73	1,88	1,69	0,83
Silicium	0,92	1,96	1,96	2,84	3,36
Mangan	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphor	0,21	4,95	6,85	8,35	12,86

In dem kohlenstoffärmsten und phosphorreichsten Eisen ist zwar aller Kohlenstoff graphitisch ausgeschieden, aber der Graphitgehalt ist niedriger als in den übrigen Proben, weil der Gesammtkohlenstoffgehalt niedriger ist. Wenn daher phosphorreiches Roheisen im Allgemeinen graphitärmer als phosphorarmes mit gleichem Siliciumgehalte zu sein pflegt, so ist dieser Umstand nicht einem unmittelbaren Einflusse des Phosphorgehalts auf die Graphitbildung, sondern dem geringeren Gesammtkohlenstoffgehalte des phosphorreicheren Roheisens zuzuschreiben. Dass andererseits Phosphor nicht etwa, wie Silicium, Graphitbildung veranlasse, wird durch die oben mitgetheilten Versuche über den Einfluss des Phosphors auf das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff erwiesen, bei welchen stets weisses Roheisen erfolgte. — Nach Osmond zeigt phosphorreiches graues Roheisen (mit 1,98 Proc. Phosphor) während des Erhitzens oder Abkühlens einen Haltepunkt bei etwa 900°, welcher dem phosphorarmen Roheisen fehlt. Bei dieser Temperatur oder wenig darüber liegt demnach der Schmelz- oder Erstarrungspunkt der eutektischen Legirung des grauen Roheisen, welche auch Silicium zu enthalten scheint. Kohlenstoff- und siliciumfreies Eisen mit weniger als 1,7 Proc. Phosphor zeigte nur einen Haltepunkt, mit 1,7 Proc. oder mehr Phosphor zwei Haltepunkte, mit 15,6 Proc. Phosphor dagegen, der Zusammensetzung des Phosphids Fe_3P, wieder nur einen Haltepunkt bei etwa 1060°. Hier erstarrte nur eine einzige chemische Verbindung, in den phosphorärmeren Sorten dagegen das freie Phosphid

und die eutektische Legirung, welche nach Stead aus ungefähr 10 Proc. Phosphor mit 90 Proc. Eisen besteht und bei etwa 980° ihren Schmelzpunkt besitzt. Die Zusammensetzung der eutektischen Legirung ergab sich aus der Beobachtung des Kleingefüges, welche bei jenem Phosphorgehalte reine Perlitbildung ohne sonstige Bestandtheile erkennen liess. Wenn man phosphorhaltiges Eisen in Salzsäure oder Schwefelsäure auflöste, so entwich ein Theil des Phosphors als Phosphorwasserstoff, während ein anderer Theil in dem Rückstande hinterblieb, aber das Verhältniss zwischen dem entweichenden und zurückbleibenden Phosphorgehalte war nicht nur von der Höhe des Gesammtphosphorgehalts und dem neben dem Phosphor anwesenden Kohlenstoffgehalte, sondern bei einem und demselben Eisen auch von dem Verdünnungsgrade und der Temperatur der angewendeten Säure abhängig. Beim Lösen kohlenstoffreicherer Proben in Salzsäure zeigte sich, dass die Menge des verflüchtigten Phosphorgehalts im umgekehrten Verhältnisse zu dem Kohlenstoffgehalte der Proben stand; je kohlenstoffreicher diese waren, desto weniger Phosphor ging als Phosphorwasserstoff davon. — Beim Härten verliert der Phosphor an Löslichkeit, und der Einfluss des Härtens wächst im Allgemeinen mit der Härtungstemperatur und dem Kohlenstoffgehalte; im naturharten Stahl aber geht von dem Phosphorgehalte ein um so grösserer Theil in Lösung, je reicher an Kohlenstoff der Stahl ist. — Die Einflüsse des Phosphorgehalts auf die mechanischen Eigenschaften des Eisens im Allgemeinen sind bekannt. Phosphor vermag zwar die Festigkeit bei ruhiger Belastung zu steigern, verringert aber die Zähigkeit. Er macht das Eisen spröde. Die Festigkeit des phosphorreichen Eisens ist höher als die des phosphor- und kohlenstoffarmen, aber seine Elasticitätsgrenze und seine Bruchbelastung sind gleich; es erträgt keine bleibende Formveränderung, ohne zu brechen. Die grobkrystallinische Beschaffenheit, welche ein Phosphorgehalt dem Eisen ertheilt, erhöht die Brüchigkeit, und deshalb ist es wichtig, phosphorhaltigem Eisen durch entsprechende mechanische Bearbeitung ein thunlichst feinkörniges Gefüge zu verleihen. Hiermit steht der Umstand im Widerspruche, dass Flusseisen, obschon durchschnittlich feinkörniger als Schweisseisen, doch gegen die Einflüsse des Phosphorgehalts empfindlicher als dieses ist. — Die Thatsache, dass der schädliche Einfluss des Phosphorgehalts auf die Zähigkeit des Eisens mit dem daneben anwesenden Kohlenstoffgehalte zunimmt, erklärt Stead dadurch, dass das beim Abkühlen des Eisens entstehende Carbid Fe_3C phosphorfrei sei und dass aus diesem Grunde die Hauptmasse, der Ferrit, um so phosphorreicher werden müsse, je mehr Kohlenstoff im Eisen enthalten sei und je mehr Carbid demnach gebildet werde. Die Theorie ist nicht unwahrscheinlich. Deutlich wird die Härte des Eisens durch einen Phosphorgehalt gesteigert. Die Schweissbarkeit des Puddeleisens wird durch einen Phosphorgehalt erhöht, aber der Vortheil durch den Umstand wieder ausgeglichen, dass die Schweissstelle stets grobkrystallinisch und deshalb brüchig sei.

Einfluss des Kupfers auf Eisen. Nach W. Lipin (Stahleisen 1900, 536) beträgt die Maximalgrenze der Lösung von Kupfer in reinem Roheisen 5 Proc. sowohl im Graueisen als auch im Weisseisen. Das Kupfer im Roheisen trägt zur grösseren Dichtigkeit des letzteren im Guss und zur grösseren Flüssigkeit desselben in geschmolzenem Zustande bei. Im Graueisen erhöht das Kupfer ein wenig die Bruchfestigkeit desselben; bei sehr bedeutendem Kupfergehalt steigt die Festigkeit recht bedeutend. Der Einfluss des Kupfers auf Roheisen ist im Allgemeinen nicht sehr bedeutend, jedenfalls verschwindend klein im Vergleich zu anderen Elementen. Eine praktische Verwendung des Kupfers im Giessereibetriebe ist wegen seines geringen Einflusses und seines verhältnissmässig hohen Preises nicht zu erwarten, immerhin ist eine Beimengung von Kupfer vom Standpunkte des Giessereibetriebes nützlich und nicht, wie Viele annehmen, schädlich. Demnach gibt bei der Erzeugung von Giessereiroheisen das Vorkommen von Kupfer in den Schmelzmaterialien keinen Anlass zu Befürchtungen. — Ein starkes, dabei aber vorsichtiges Ausglühen übt auf das kupferhaltige Metall eine grosse und günstige Wirkung aus, in stark kupferhaltigem Eisen ist die Wirkung geradezu auffallend. Das Härten in Oel wirkt auf kupferhaltiges Eisen stärker als auf kupferfreies Eisen, wobei die Zerreissfestigkeit gesteigert, die Dehnung jedoch wenig verringert wird. Das Härten in Wasser wirkt ebenso, aber natürlich energischer. Das Härten und darauffolgende Ausglühen verbessert die Eigenschaften des kupferhaltigen Metalles nicht merklich. Jedenfalls zeigten die erhaltenen Resultate der mechanischen Prüfungen deutlich, dass kupferhaltiges Eisen durchaus nicht schlechter ist, als kupferfreies, und dass das Vorkommen von Kupfer im Metall keinen Anlass zur Besorgniss gibt. — Aus den sämmtlichen Versuchen folgt, dass die bisherige Anschauung über den schädlichen Einfluss des Kupfers auf Roheisen, Eisen und Stahl unhaltbar ist. Rothbrüchigkeit im Eisen und Stahl wird durch das Kupfer nur dann hervorgerufen, wenn dieses in einer Menge von mehr als 2 Proc. oder sogar 3 Proc. darin vorhanden ist, was in der Praxis nicht vorkommt. Daher entbehrt es jeder Begründung, die kupferhaltigen Erze auszuscheiden, wie es bis jetzt einige Hütten thaten. Diese Erze können vielmehr mit verschmolzen und das gewonnene Roheisen in Stahl und Eisen verarbeitet werden, ohne dass man um die gute Qualität des zu gewinnenden Metalls besorgt zu sein braucht.

Dazu bemerkt A. Ruhfus (Stahleisen 1900, 692), dass ein mit schwedischem Holzkohlenroheisen und ausgesuchtem reinen Schrott hergestellter Tiegelstahl mit 2 Proc. Kupfer legirt werden kann, ohne dass der Stahl beim Verarbeiten von verhältnissmässig kleinen Blöckchen Rothbruchserscheinungen aufweist, dass sich bei der Kaltbiegeprobe der nachtheilige Einfluss des Kupfers hingegen schon bei einem Gehalt von 0,25 Kupfer bemerkbar macht.

Einfluss von Aluminium auf den Kohlenstoff in Gusseisen. G. Melland und H. Waldron (J. Iron 1900)

untersuchten, welche Aluminiummenge die grösste Ausscheidung von Graphit hervorruft in einem weissen, von Silicium möglichst freien Eisen, sowie, ob das Giessen der Legirung in Sand oder gekühlte Formen auf die Art des Kohlenstoffs irgend einen Einfluss ausübt, wenn dabei die Gehalte an Aluminium von 0,02 bis 12 Proc. steigen. Sie verwendeten weisses schwedisches Holzkohleneisen. Die Proben wurden in Tiegeln geschmolzen, dabei gingen bei grossen Aluminiumzusätzen 2 bis 3 Proc. und mehr dieses Metalles verloren. Analysen ergaben, dass ein Aluminiumzusatz unter 2 Proc. keinen Einfluss auf den Gesammtkohlenstoff ausübt, wohl aber über 2 Proc. Bei 12 Proc. erreicht der Kohlenstoffverlust 0,4 Proc. des gesammten Kohlenstoffs. Bei schnell gekühlten Proben ruft Aluminium unter 0,23 Proc. keine Graphitausscheidung hervor, von 0,53 bis 1,78 Proc. Aluminium beträgt die Graphitausscheidung etwa 3 Proc., nimmt von da wieder ab und beträgt bei 11,80 Proc. weniger als im Originaleisen. Bei langsam gekühlten Proben ist die Graphitausscheidung etwas unregelmässig bis 0,3 Proc., von 0,23 bis 1,78 Proc. sind die Proben grau und enthalten etwa 3 Proc. Graphit; dann geht der Graphitgehalt wieder herunter und beträgt bei 11,80 Proc. nur 0,2 Proc.

Eisen und Wasserstoff. Wird nach E. Heyn (Stahleisen 1900, 837) Flusseisen in Berührung mit Wasserstoff auf Temperaturen von 730 bis 1000° erhitzt und abgeschreckt, so ist es erheblich spröder, als wenn die dem Abschrecken vorausgehende Erhitzung in Luft erfolgt. Langsame Abkühlung im Wasserstoff, sowie Abschrecken nach Erhitzung in diesem Gas bei Temperaturen unterhalb 730° bringt keine Wirkung hervor, die mit den angewendeten Mitteln festgestellt werden könnte. Weitere Versuche ergaben, dass ein im Wasserstoff erhitztes und durch darauffolgendes Abschrecken spröde gemachtes Flusseisen nach dem Wiedererhitzen auf Rothglut in Stickstoff oder Luft und nach erneutem Abschrecken in Bezug auf Zähigkeit gegenüber dem in Luft erhitzten und abgeschreckten Eisen keinen Unterschied mehr zeigt. Durch Glühen bei Rothglut in Stickstoff oder Luft wird die Wirkung des Wasserstoffs beseitigt. Es genügen aber bereits erheblich niedrigere Wärmegrade, um diese Wirkung ganz oder theilweise zu beheben. Es scheint, als ob durch den höheren Kohlenstoffgehalt die Wirkung des Wasserstoffs in den abgeschreckten Proben beim Wiedererhitzen in Luft hartnäckiger zurückbehalten wird, als bei kohlenstoffärmerem Material. Selbst ein längeres Liegen der nach dem Erhitzen in Wasserstoff abgeschreckten Biegeproben an der Luft bei gewöhnlicher Zimmertemperatur scheint eine Verminderung der Sprödigkeit im Gefolge zu haben.

Nickel, Kobalt.

Nickelerz in Neucaledonien kommt nur in Serpentin vor. Die nach Europa gelieferten Erze haben im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	42 Proc.
Nickeloxydul	10
Magnesia	22
Eisenoxyd	10,5
Thonerde	2,5
Kalk	1
Wasser	12

Es wird im Tagebau gewonnen. Das Erz wird mit einem Minimalgehalte von 7 Proc. nach Europa geliefert und für 1 k Nickel mit 0,6 Mk. bezahlt; die Fracht nach deutschen Häfen kostet 32 bis 34 Mk. für 1 t. Besteht man auf dem Minimalgehalte von 7 Proc., so wird die jährliche Production 60 bis 70 000 t kaum überschreiten, Erz von 5,5 Proc. könnte aber doppelt so viel geliefert werden. (Eng. Min. 69, 735.)

Zur Herstellung von zähem walzfähigem Nickel wird nach M. Kugel (D. R. P. Nr. 117 054) eine Nickelsalzlösung mit einem Zusatz einer starken Mineralsäure versehen, und zwar einer solchen, welche durch den Strom nicht in ihrer chemischen Zusammensetzung verändert wird. Ein solcher Säurezusatz ist bekannt, er macht aber im Allgemeinen das Nickelbad unbrauchbar, da er ein sofortiges Abblättern des abgeschiedenen Metalles bewirkt. Wenn man aber vorher den Elektrolyten erhitzt und ihn auf einer Temperatur von über 30° hält, so gelingt es, das Ablösen des Nickelniederschlages zu verhindern und ein zähes, biegsames und dehnbares Nickel von homogener, nicht krystallinischer Structur in jeder beliebigen Dicke abzuscheiden. Die geeignetsten Säuren zur Hervorbringung dieser Wirkung sind Ueberchlorsäure, Ueberbromsäure und Schwefelsäure. Die Menge des zweckmässig anzuwendenden Zusatzes richtet sich nach der Temperatur und Concentration des Bades, ferner auch nach der gewünschten Härte des Niederschlages; dieselbe schwankt etwa zwischen 2 und 20 Proc. derjenigen Säuremenge, welche in dem gleichen Volumen der Einfachnormallösung enthalten ist. — Nicht geeignet zum Process sind alle diejenigen Säuren, welche durch den Strom chemisch verändert werden und deren Zersetzungsproducte den Niederschlag secundär durch chemische Wirkung unbrauchbar machen, also besonders Salpetersäure, die Halogensäuren und alle organischen Säuren. — Die Ausführung des Processes begegnet insofern einer Schwierigkeit, als bei der hohen Temperatur des Bades die Acidität der Lösung sich bald vermindert, wenn man nicht zu sehr kleinen Anoden oder unlöslichen Hilfsanoden seine Zuflucht nimmt. Beide Mittel haben den Nachtheil, einen Energieverlust in Folge der erforderlich werdenden höheren Badspannung zu verursachen. Die Schwierigkeit lässt sich vermeiden, sofern man der Elektrolytflüssigkeit eine hochconcentrirte Lösung eines Leitsalzes beimischt, welches aus den genannten Säuren und einem Leichtmetall gebildet ist. Bei Auswahl dieses Leitsalzes ist Bedingung, dass es bei regelrechtem Verlauf des elektrolytischen Processes keine chemische Veränderung erleidet. Wenig zweckmässig sind daher z. B. Verbindungen von Schwefelsäure mit Kalium oder Natrium, da während der

Elektrolyse sich im Bade die verschiedenen möglichen Verbindungsstufen dieser Salze bilden und rückbilden, so dass einerseits eine laufende Controle über die jeweilige chemische Zusammensetzung des Bades unmöglich ist, andererseits auch ein ständiger Energieverlust durch diesen Kreisprocess auftritt. Besonders geeignet haben sich dagegen die Magnesiumsalze erwiesen, welche auch bei Anwendung relativ grosser Anodenflächen die Aufrechthaltung einer gleichmässigen Acidität des Bades ohne Zuführung neuer Säure oder dergl. ermöglichen. — Um z. B. ein Nickelcliché herzustellen, kann man eine Lösung von Nickelsulfat und Magnesiumsulfat anwenden. Die Temperatur der Lösung wird wegen der mit der Erwärmung steigenden Leitfähigkeit möglichst hoch, 90 bis 100° gewählt, sofern die Form, auf welcher das Metall niedergeschlagen werden soll, hierdurch nicht verändert wird. Bei Formen aus leicht schmelzbaren Stoffen verbietet sich diese Erwärmung, und genügt dann zur Erreichung der gleichen Wirkung auf den Niederschlag eine Temperatur von 30 bis 40°. Die Concentration der Lösung ist auf die Beschaffenheit des Niederschlages nicht von wesentlichem Einfluss. Man kann sich also auch hier durch die Rücksicht auf möglichste Verminderung des Badwiderstandes leiten lassen und z. B. bei 90° auf 1 *l* Wasser 800 g Nickelsulfat und 800 g Magnesiumsulfat anwenden. — Die zweckmässige Acidität der Lösung ist in erster Linie abhängig von der Stromdichte. Die Wirkung der freien Säure zeigt sich nämlich zunächst in dem Auftreten einer lebhaften Wasserstoffentwickelung an der Kathode. Wird die Stromdichte bei hoher Acidität zu stark genommen, so kann die Gasentwickelung so stürmisch werden, dass die rein mechanische Wirkung derselben dem Niederschlag nachtheilig wird. Man wählt daher zweckmässig bei grosser Acidität die Stromdichte etwas schwächer. Im Uebrigen lässt sich der Strom ohne Schaden für den Niederschlag wesentlich stärker als sonst bei der Vernickelung anwenden, nämlich bis 10 bis 20 Amp. auf 1 qd, wobei natürlich eine entsprechend lebhafte Bewegung des Elektrolyten behufs guter Durchmischung erforderlich ist. — Das Verfahren lässt sich auch für Kobalt anwenden. Ebenso ist es ohne Schwierigkeiten möglich, gleichzeitig mit dem Nickel noch andere Metalle, wie Kupfer und Zink, mit abzuscheiden und so Neusilber auf galvanischem Wege herzustellen, welches ebenfalls durchaus zäh und biegsam ist. Zu diesem Zweck wird die Lösung unter Berücksichtigung der angegebenen Gesichtspunkte aus einem Gemisch von Salzen dieser Metalle hergestellt. Als Anode wendet man entweder Neusilberplatten oder Streifen der in Betracht kommenden Metalle an, denen man einzeln den Strom in solcher Stärke zuführt, wie dies für die constante Zusammensetzung des Bades erforderlich ist. — Zur Gewinnung des Nickels aus Erzen bez. Nickelstein wird die nickelhaltige Lösung angesäuert, erhitzt und dann elektrolysirt. Dabei ist ohne Belang, ob der Nickelstein direct als Anode dient, oder ob die Lösung auf chemischem Wege hergestellt und zwischen unlöslichen Elektroden elektrolysirt wird. Vielfach enthält

Elektrolytnickel Blei, so dass es selbst nach dem Umschmelzen für viele Zwecke unbrauchbar ist. Freie Schwefelsäure fällt das Blei schon in der Lösung aus, verhindert also die Abscheidung desselben an der Kathode und verbessert daher das Elektrolytnickel.

Das elektrolytische Raffiniren von Rohnickelschmelzen geschieht nach U. Le Verrier (D. R. P. Nr. 112890) in neutralem oxydirenden Bade. Als Anoden werden hierbei die Rohnickelspeisen (Ferronickel, Nickelschmelze, Rohnickel), als Kathode eine Platte aus reinem Nickelblech oder jedem anderen passenden Leiter benutzt. Die Elektrolysirflüssigkeit enthält zweckmässig 10 Proc. eines löslichen Nickeldoppelsalzes, z. B. Nickelammoniumchlorid unter Zusatz von 5 Proc. Natriumchlorid. Von Zeit zu Zeit gibt man etwas Alkali- oder Erdalkali- (Calcium-) Hypochlorit oder ein anderes Oxydationsmittel zu. Dies hat den Zweck, etwa vorhandenes Eisenoxydul zu Oxyd zu oxydiren. Eisenoxydul ist leichter löslich als Eisenoxyd; bei elektrolytischen Processen löst sich deshalb, wenn das Bad sauer ist, stets Oxydul auf und reichert die Flüssigkeit an, und schliesslich schlägt sich an der Kathode Eisen nieder. Dies wird durch dieses Verfahren verhindert werden, indem der Zusatz von Hypochloriten oder anderen Oxydationsmitteln dafür Sorge trägt, dass alles Eisen stets nur in Form von Oxyd (Fe_2O_3, „Peroxydation") enthalten ist. Die nöthige Menge des zuzusetzenden Oxydationsmittels erfährt man dadurch, dass man ab und zu eine Probe der klaren Flüssigkeit ansäuert und mit Kaliumpermanganat versetzt; wird dieses entfärbt, so ist noch Oxydul vorhanden und man hat noch Oxydationsmittel zuzusetzen. Dadurch gelingt es, alles Eisen in Form von gelbem Oxydhydrat auszufällen, während das Nickel sich rein an der Kathode abscheidet. Ein Ueberschuss von Hypochlorit ist zu vermeiden, da sonst Nickel als Ni_2O_3 mitgerissen wird; dies erkennt man daran, dass der Eisenniederschlag schwarz anstatt gelb gefärbt ist. — Die Oxydation kann auch in der Weise erfolgen, dass man Luft durch die Flüssigkeit bläst; auch kann man, um der Peroxydation sicher zu sein, etwas Chlorkalk zufügen. Als Elektrolyten können auch andere Lösungen, z. B. das Doppelsalz Nickelammoniumsulfat, in Anwendung kommen. In diesem Falle muss als Oxydationsmittel ein Salz zugesetzt werden, welches keine unlöslichen Sulfate bildet; geeignet ist hierfür z. B. Natriumhypochlorit. Je nachdem der Elektrolyt basisch oder sauer wird, wird durch Zusatz von wenig Säure bez. Ammoniak oder Soda der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt. — Zur Erzielung guter Resultate unterwirft man die Flüssigkeit einer ununterbrochenen Circulation, indem man sie von Zeit zu Zeit ablässt und filtrirt. Die Form des Gefässes ist so wählen, dass der Eisenniederschlag sich gut absetzen kann. — Man arbeitet zweckmässig mit einem Strome von 2 Volt bei einer Stromdichte von 100 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche. Ist die Intensität zu gross, so schlägt sich leicht Nickelperoxyd nieder. — Der Process dient in erster Linie zur Trennung von Nickel und Eisen; ist auch Kupfer zugegen, so schlägt dieses sich

an der Kathode zugleich mit dem Nickel nieder. — Zur Trennung elektrolysirt man bei Gegenwart von Kupfer ebenso, wie beschrieben, nur dass man die Stromintensität steigert und mehr Hypochlorit zugibt. Das Kupfer geht dann an die Kathode, Nickel und Eisen fallen als Oxyde aus. Enthalten die Rohspeisen Schwefel, so bleibt dieser ungelöst, etwas Schwefel kann als Schwefelsäure in Lösung gehen; dies ändert jedoch am Verfahren nichts. Nur bei grossen Mengen von Schwefel würde die Leitfähigkeit stark beeinträchtigt werden, weshalb man dann zweckmässig die Speisen vorher entschwefelt.

Zur Trennung von Kobalt und Nickel wollen A. Coehn und E. Solomon (D. R. P. Nr. 110615) das bisherige Verfahren (J. 1899, 278) so abändern, dass man die Elektrolyse indirect zur Anwendung bringt. Es gelingt elektrolytisch ein Oxydationsmittel herzustellen, in welchem der Sauerstoff gerade das zur Oxydation des Kobalts (nicht aber des Nickels) ausreichende Potential besitzt. Bei Zusatz eines Persulfats, z. B. Ammoniumpersulfat, zu dem Gemisch von Kobalt- und Nickellösungen fällt nur Kobalt, und zwar quantitativ aus. Während früher der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff direct zur Oxydation des Kobalts verwendet wurde, wird er hier zunächst im Persulfat aufgespeichert, und zwar gerade mit dem für die gewünschte Wirkung geeigneten Potential. Erwärmung ist zur Erhöhung der Reactionsgeschwindigkeit wie bei der Oxydation durch Elektrolyse, so auch bei der Oxydation mit Persulfat von Vortheil. Sind die beiden Metalle nicht in Lösung, sondern als Hydroxyde vorhanden, so findet bei Zusatz von Persulfaten die höhere Oxydation ebenfalls nur für das Kobalt statt. Bei Zusatz von Säure löst sich das Kobalt nicht wieder auf, während das Nickeloxyd in Lösung geht.

Behandlung von Nickel-, Kobalt-, Kupfer- und dgl. Erzen im elektrischen Ofen. Nach Compagnie electrométallurgique des procédés Gin et Leleux (D. R. P. Nr. 108946) werden in einem elektrischen Ofen die Elektroden aus einem solchen Metall gebildet, dessen Verbindungswärme mit den Metalloiden, welche die auszuscheidenden Metalle zurückhalten, grösser ist als die der in dem Erze enthaltenen Metalle. Hier dient der Strom, der ein Gleich- oder Wechselstrom sein kann, nur zur Erzeugung einer für die Reaction nöthigen Temperatur. Die Substituirung des Metalles der Elektroden vollzieht sich dann von selbst, ohne dass der Strom einem anderen Zwecke als der Hervorrufung und Erleichterung dieser Reaction dient und um die Stetigkeit in den Operationen zu ermöglichen. — Schwefel-arsen-antimonhaltige Blei-, Silber-, Kupfer- und Nickel- und dgl. Verbindungen z. B. werden in der durch den Strom erzeugten hohen Temperatur durch Eisen ausgeschieden; bei dieser Reaction werden Schwefeleisen, Schwefelarsen und -Antimon gebildet. Da alle diese Reactionen nach der Formel

$$MS + Fe = FeS + M$$

eine exothermische Wärmeentwickelung mit sich bringen, so wird die aufzuwendende Elektricitätsmenge lediglich dem Wärmeaufwand entsprechen, welcher nach Abzug des aus diesen exothermischen Reactionen erwachsenden Wärmegewinnes erforderlich ist, um das Erz zu schmelzen und im Schmelzfluss zu erhalten. Andererseits ist der wahre Werth für ein gleiches Gewicht der ausgeschiedenen Metalle grösser als das in Form von Elektroden verbrauchte Metall; wenn gleichzeitig die Kosten für die aufzuwendende Energie gering sind, wird die Arbeitsweise einen genügenden Gewinn geben.

Neuerungen in der Metallurgie des Nickels. E. Donath und B. M. Margosches (Oesterr. Bergh. 1900, 245) stellen die neueren Veröffentlichungen darüber zusammen.

Das Mond'sche Nickelextractionsverfahren[1]) beschreibt L. Mond (Rev. anal. 2, Nr. 4). Erze, welche Schwefelnickel oder Arsennickel enthalten, oder denen Gangart beigemengt ist, werden geröstet, worauf man das gebildete Nickeloxydul durch Wassergas in staubförmiges Nickel überführt, und letzteres nach Abkühlung auf 50° der Einwirkung von Kohlenoxyd aussetzt. Nickelsilicate oder Nickelarseniate werden zunächst auf Stein verschmolzen und dann geröstet. Im J. 1892 richtete Mond in Smithwick bei Birmingham eine grosse Versuchsanstalt ein. Das Verfahren lässt sich mit besonderem Vortheile auf Erze mit 2 bis 6 Proc. Nickel anwenden, welche Kupfer (2 bis 6 Proc.) und Eisen enthalten. Dieselben werden zunächst stark abgeröstet und dann auf einen Stein mit 15 bis 20 Proc. Nickel, ebensoviel Kupfer und etwas Eisen verschmolzen, welcher hierauf durch Bessemern angereichert wird. Ein so von der Sudbury-Company (Canada) aus Erzen mit 4 Proc. Nickel und 4 Proc. Kupfer gewonnener Stein enthält 31,37 Proc. Nickel, 48,62 Proc. Kupfer und 0,70 Proc. Eisen; er wird gemahlen, zur Ueberführung der Sulfide in Oxyde geröstet und besteht nach vorgenommener Laugung mit Wasser nur noch aus Kupferoxyd und Nickeloxydul; durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure werden ihm zwei Fünftel seines Kupfergehaltes, sowie 1 bis 2 Proc. Nickel entzogen. Das gelöste Kupfer wird auf Kupfervitriol verarbeitet, während der verbliebene Rückstand, welcher 45 bis 60 Proc. Nickel enthält, in getrocknetem Zustande durch Wassergas reducirt und dann der Einwirkung von Kohlenoxyd ausgesetzt wird. — Zwei Drittel des Nickelgehaltes lassen sich so ohne Weiteres ausziehen; dann verlangsamt sich der Extractionsprocess so stark, dass es räthlich erscheint, den Rückstand von Neuem zu rösten, ihn dann mit Schwefelsäure zu digeriren und ihn schliesslich nach einer abermaligen Reduction durch Wassergas wiederum mit Kohlenoxyd zu behandeln. — Der gebessemerte Stein wird geröstet und gelangt dann mit einem Gehalte von etwa 35 Proc. Nickel, 42 Proc. Kupfer und 2 Proc. Eisen in den Schwefelsäurelaugebottich. Der aus diesem hervorgehende Rückstand enthält 51 Proc. Nickel und 21 Proc. Kupfer und

1) Vgl. J. 1891, 210; 1892, 199; 1898, 170.

kommt nunmehr in den Reductionsthurm, der durch Wassergas auf 300° (bei Gegenwart von viel Eisen sogar auf weniger als 300°) erhitzt wird. Das Reductionsproduct wird nunmehr auf dem sog. Verflüchtiger, einem Apparate von der Gestalt des Reductionsthurmes, bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur der erstmaligen Einwirkung von Kohlenoxyd unterworfen. Vom Verflüchtiger kehrt die Beschickung nach dem „Reductor" zurück und wird nun 8 bis 15 Tage lang abwechselnd in den beiden letzten Apparaten behandelt, bis 60 Proc. des Nickels in Carbonyl übergeführt sind. Der dann verbleibende Rückstand, welcher dem Gewichte nach $^2/_3$ der Menge des angewandten, ursprünglichen Steins beträgt und dieselbe Zusammensetzung wie dieser besitzt, wird dann zu dem Röstofen vorgelaufen und nochmals durch die Apparate geführt. Das im Verflüchtiger gebildete Nickelcarbonyl gelangt in den auf 180° erhitzten „Dissociator", in welchem sich das Nickel in reinem Zustande suf eiserne Platten oder auf granulirtes Handelsnickel ablagert. Das wieder entbundene Kohlenoxyd kehrt in den Verflüchtiger zurück, so dass sich dieses Gas, sowie die theilweise reducirten Oxyde des Kupfers und Nickels beständig in zwei sich im Verflüchtiger berührenden Kreisläufen bewegen. Das auf diese Weise erhaltene Handelsnickel enthält 99,4 bis 99,8 Proc. Nickel. (Vgl. Berghzg. 1900, 347.) — In Smithwick wird jetzt gemahlener und gesiebter kanadischer Stein mit 35,4 Proc. Nickel, 41,8 Proc. Kupfer und 2 Proc. Eisen zunächst in Mengen von 150 k in einem ausgebleiten Laugebottich mit 90 k roher Schwefelsäure behandelt, welche durch 560 *l* von früheren Extractionen herrührender Mutterlauge verdünnt wurden; hierbei erhält man die Temperatur $^1/_2$ Stunde lang durch einen Dampfstrahl bei 85°. Die Kupfersulfatlösung wird durch Filtration von dem nickelhaltigen Rückstande getrennt und in Krystallisirgefässe gehoben; nach 8 bis 10 Tagen entfernt man die ausgeschiedenen Kupfervitriolkrystalle; die Mutterlauge dient wiederum zur Kupferextraction, bis ihr Nickel- und Eisengehalt nach einer gewissen Anzahl von Laugungen ein derartig hoher geworden ist, dass man sie zur Trockne eindampft und die erhaltenen Sulfate des Kupfers, Nickels und Eisens abröstet. Der in den Krystallisirkästen gewonnene Kupfervitriol enthält nur 0,05 Proc. Eisen und etwa ebensoviel Nickel und wird nach Trocknung auf der Centrifugaltrockenmaschine verkauft. — Der getrocknete Rückstand vom erstmaligen Laugen mit Schwefelsäure besteht aus 52,5 Proc. Nickel, 20,6 Proc. Kupfer und 2,6 Proc. Eisen und wird in Posten von 0,5 t durch ein Becherwerk in den Fülltrichter des Reductionsthurmes aufgegeben. — Das zur Reduction dienende Wassergas wird von drei Anthracitgeneratoren geliefert und in einem Gasometer aufgespeichert; es besteht zu etwa 60 Proc. aus Wasserstoff. — Der Reductionsverlauf wird so geregelt, dass das aus dem Reductor entweichende Gas nur noch 5 bis 10 Proc. Wasserstoff enthält; durch Abkühlung wird ihm der in Folge der Oxydation des Wasserstoffes entstandene Wasserdampf entzogen, worauf man einen Theil des Gases durch Ueberleiten über glühende Holzkohle zu etwa

80 Proc. in das zur Carbonylbildung erforderliche Kohlenoxyd verwandelt und dieses in einem zweiten Gasometer auffängt, der mit der Hauptleitung des Kohlenoxydgases in Verbindung steht. Nachdem es den Verflüchtiger durchströmt hat, wird das Kohlenoxyd zur Entfernung mitgerissener Staubtheilchen filtrirt und gelangt dann in den Dissociator; aus diesem wird es, zusammen mit dem durch die Zersetzung des Nickelcarbonyls entstandenen Kohlenoxyd, durch einen Ventilator nach dem Verflüchtiger gesogen, wo es sich von Neuem mit dem Nickel verbindet. — Die der Nickelextraction unterworfene Beschickung wird 8 bis 15 Tage lang abwechselnd im Reductor und im Verflüchtiger behandelt; nach Entfernung des grössten Theiles des Nickels wird sie in einem rotirenden Röstapparate wieder in ein Gemenge von Oxyden übergeführt und dann einem Laugprocesse mit Schwefelsäure unterzogen. Der so erhaltene zweite Stein ist hinsichtlich seines Nickel- und Kupfergehaltes (35,48 Proc. Nickel, 36,63 Proc. Kupfer) ziemlich ebenso zusammengesetzt wie der ursprünglich angewandte (35,27 Proc. Nickel, 41,87 Proc. Kupfer), enthält aber mehr Eisen, nämlich 4,58 Proc., ja nach der Wiederholung der Nickelextraction sogar 7,82 Proc. Eisen. — Bei der ersten Extraction werden 60 Proc., bei der zweiten 20 Proc., im Ganzen also 80 Proc. des im ursprünglichen Stein enthaltenen Nickels ausgezogen. Lag ein Stein mit einem Eisengehalte von 5 bis 20 Proc. vor, und war die Temperatur im Reductor genügend niedrig, so hält das erfolgende Nickel nur 0,5 Proc. Eisen zurück. Bei einem grösseren Eisengehalte des Steins verläuft der Process in Folge der in diesem Falle besonders niedrig zu haltenden Temperatur im Reductor sehr langsam, und man muss dann die Rückstände vor der Nickel- und Kupferextraction umschmelzen. — In zwei Proben des durch den Mond'schen Process erhaltenen Nickels wurde gefunden:

Nickel	99,82 Proc.	99,43 Proc.
Eisen und Aluminium	0,10	0,43
Schwefel	0,068	0,0099
Kohlenstoff	0,07	0,087
Unlöslicher Rückstand	—	0,073

Die Versuchsanlage zu Smithwick hat schon gegen 80 t Nickel aus verschiedenartigen Steinen producirt.

Eisen-Nickel-Legirungen, ihre mechanischen Eigenschaften bespricht Rudeloff (Verh. Gewerbfl. 1900, Sitzb. S. 38).

Nickelstahl. Nach D. H. Browne (Transact. California Meet. 1900) wird durch die Erhöhung der absoluten Stärke und der Elasticitätsgrenze in Folge der Zugabe von Nickel die Dehnungsfähigkeit des Stahles nicht merklich verringert. Im Vergleich mit einfachem Stahl von demselben Kohlenstoffgehalt zeigt der Nickelstahl eine leichte Abnahme der Fähigkeit sich auszudehnen, bez. sich zusammenzuziehen, im Vergleich mit einfachem Stahl von gleicher Stärke und Elasticitätsgrenze dagegen weist der Nickelstahl eine Zunahme in dieser Hinsicht auf. Nach Browne besitzt Stahl mit einem Gehalt von 3 Proc. Nickel in

der Regel eine um 20 bis 30 Proc. grössere Dehnungsfähigkeit, während im Vergleich mit einfachem Stahl von gleichem Kohlenstoffgehalt der Nickelstahl eine um ungefähr 40 Proc. grössere Zugfestigkeit bei fast gleicher Ausdehnung hat. Ferner erhöht die Beimischung von Nickel das Verhältniss zwischen der Elasticitätsgrenze und der absoluten Stärke. Untersuchungen auf die Biegungsfähigkeit des Stahles zeigen, dass der Nickelstahl eine grössere Steifheit und höhere Zugfestigkeit als einfacher Stahl besitzt; bei einem Gehalt von 3 Proc. Nickel stellt sich das Verhältniss ungefähr auf 48:45 Proc. Der Widerstand gegen Druck wächst in directem Verhältniss zu der Menge des zugegebenen Nickels bis zu einem Gehalt von 16 Proc. In gleicher Weise wie die Druckfestigkeit wächst auch die Schneidekraft des Nickelstahles in directem Verhältniss zu dem Nickelgehalt bis zu 16 Proc. Wichtig ist auch die bedeutende Erhöhung seiner Elasticitätsgrenze und absoluten Stärke durch Tempern. Seine grosse Empfindlichkeit gegen Wärmebehandlung fordert eine erheblich niedrigere Temperatur als einfacher Stahl. Im Verhältniss zu seiner Elasticität und Zugfestigkeit ist Nickelstahl weicher als gewöhnlicher Kohlenstoffstahl, seine Dichte ist für Legirungen von niedrigem Nickelgehalt ungefähr die gleiche. Der Corrosion ist er weit weniger ausgesetzt als gewöhnlicher Stahl; bei einem Gehalt von 3 bis 3,5 Proc. Nickel unterscheidet er sich nur wenig in dieser Hinsicht, doch wächst seine Widerstandsfähigkeit mit zunehmenden Mengen, bis er bei einem Gehalt von 18 Proc. Nickel der Corrosion fast überhaupt nicht mehr unterworfen ist.

Bei Vernickelungen will C. F. Burgess (Electr. World 35, 554) neben dem Gleichstrom noch einen Wechselstrom durch den Elektrolyten schicken.

Zur Bestimmung des Nickels in Nickelerzen will A. C. Langmuir (J. Amer. 22, 102) das Nickelchlorid vom Eisenchlorid durch Aether trennen. — Aehnlich G. W. Sargent (Chem. N. 1900, 210) bei der Untersuchung von Nickelstahl, während F. Ibbotson (Chem. N. 1900, 193) die Trennung in ammoniakalischer Lösung vornehmen will.

Die Scheidung des Kobalts vom Nickel beruht nach F. Janda (Oesterr. Bergh. 1900, 304) darauf, dass man ein unlösliches Salz des dreiwerthigen Kobalts herstellt (das dreiwerthige Nickel ist zur Salzbildung nicht fähig). An Stelle des Kaliumnitrits bedient man sich viel besser des Nitroso-β-Naphtols $C_{10}H_6O = N - OH$. Dieses wirkt ganz analog der Salpetrigsäure auf Kobaltsalze zuerst oxydirend ein und verbindet sich dann mit dem so entstandenen dreiwerthigen Kobalt zu dem Salze $(C_{10}H_6O = N - O)_3\,Co$, einem purpurrothen Farblack. Um diesen zu erhalten, versetzt man die schwach mineralsaure Lösung des Kobaltsalzes mit dem gleichen Volumen Eisessig und gibt in der Siedehitze eine Lösung von Nitroso-β-Naphtol in 50proc. Essigsäure hinzu; Kobalt fällt als sehr voluminöser Farblack aus, hingegen Nickel bleibt in Lösung.

Chrom und Mangan.

Herstellung von geschmolzenem Chrom. Nach Th. Goldschmidt (D. R. P. Nr. 112 586) hat man versucht, die Reductionseigenschaft des Aluminiums zur Metallabscheidung zu benutzen, indem man die Oxyde des Mangans durch Erhitzen mit Aluminium zu reduciren suchte. Es haben jedoch diese Versuche zu einem praktisch brauchbaren Resultat nicht geführt, weil die sich bei einer derartigen Manganabscheidung ergebende Schlacke, welche aus geschmolzener Thonerde mit einer Beimischung von Manganoxyden besteht, eine ausserordentliche Dünnflüssigkeit und ein ausserordentliches Lösungsvermögen für alle Tiegelmaterialien hat. Es ist nicht möglich gewesen, nach den vorhandenen Angaben eine Manganabscheidung durch Aluminium herbeizuführen, weil es kein Tiegel- oder Ofenmaterial gibt, welches dieser Schlacke auch nur für eine kurze einmalige Operation standhält. Das gegenwärtige Verfahren beruht auf der Erkenntniss, dass das Verhalten der bei der Herstellung von Chrom entfallenden chromoxydhaltigen Thonerdeschlacke ein ganz anderes ist. Einerseits greift eine derartige Schlacke die Tiegel- oder Ofenwandungen nicht an, andererseits aber ist der Erstarrungspunkt dieser Schlacke ein so hoher, dass dieselbe selbst durch erhebliche Fugen und Zwischenräume im Ofen- oder Tiegelaufbau nicht hindurchfliesst, sondern durch Bildung einer erstarrten Schicht sich ihr Operationsgefäss selbst schafft. Das Verfahren wird so durchgeführt, dass Chromoxyd in geringem Ueberschusse mit der äquivalenten Menge von zerkleinertem Aluminium gemischt und dieses Gemenge im geeigneten Ofen, z. B. einem Flammofen, oder in Tiegeln bis zum Eintreten der Reaction erhitzt wird, worauf sich ein Regulus von Metall und eine darüber liegende Schicht von geschmolzener Thonerde bildet.

Zur Darstellung von Metallen oder Legirungen sind nach G. Döllner (D. R. P. Nr. 113 037) die mittels Carbiden erhaltenen Reactionstemperaturen geringer als die mittels Aluminium bez. Aluminium-Magnesium erhaltenen. Man kann, um die mit Carbid zu erzielenden Temperaturwirkungen zu steigern, statt des Carbids Mischungen desselben mit Aluminium bez. Aluminium und Magnesium verwenden; um die Reactionstemperatur nach Wunsch zu mässigen, wie es unter Umständen bei der Verwendung von Superoxyden und dergl. Sauerstoff abgebenden Körpern nothwendig werden kann, kann man der Reactionsmischung einen Zusatz von als Ballast wirkenden Körpern machen. Dieser Zusatz kann bestehen in einem Ueberschuss der zu reducirenden Bestandtheile der Mischung (Oxyde, Sulfide u. s. w.), in Flussmitteln (Kryolith, Flussspath u. dgl.) und schliesslich, wenn man eine besondere Kohlung oder beispielsweise Einführung von Calcium in das darzustellende Metall bez. die Metalllegirung bewirken will, ein Ueberschuss von Calciumcarbid. — Die zu legirenden Metalle können entweder beide in Form ihrer Oxyde gleichzeitig zur Abscheidung gebracht werden,

oder es kann auch das eine der beiden Metalle der Oxydcarbidmischung von vornherein als solches zugesetzt werden, so dass es sich nachher im Verlauf der Reaction mit dem durch dieselbe ausgeschiedenen Metall legirt. Die so abgeschiedenen Metalle können bei genügendem Ueberschuss von Oxyden bez. Sulfiden mehr oder weniger kohlefrei, vor allem aber frei von der Metallcomponente des Carbides sein. — Die Zündmischung kann aus Calciumcarbid einerseits und einem Sauerstoff- u. s. w. Träger andererseits zusammengesetzt sein, welch letzterer mit dem Carbid unter Entwickelung hoher Temperatur reagirt. Diese Mischung in Form von Pulver oder Körpern kann z. B. durch ein Magnesiumband bequem zur Entzündung gebracht werden und überträgt die Reaction auf die Hauptmasse, in welcher die Abscheidung des Metalles vor sich geht. — Will man z. B. nach diesem Verfahren Ferrobor darstellen, so wird man ein Eisenoxyd, Borsäure mit Calciumcarbid u. U. unter Zusatz von Magnesium oder Aluminium mischen und diese in einen Tiegel eingeschlossene Menge dadurch zur Reaction bringen, dass man einen gepressten Körper aus Aluminium und Baryumsuperoxyd auflegt und diesen mittels eines Magnesiumdrahtes entzündet.

Calciumcarbid als Reductionsmittel für Metalloxyde und Erze untersuchte B. Neumann (Chemzg. 1900, 1014). Darnach wird diese Reaction auch bei den jetzigen niedrigen Carbidpreisen kaum jemals praktische Verwendung im Grossen finden. Zunächst kommen für praktische Zwecke nur Oxyde und Chloride in Betracht. Bei letzteren verursacht eine vollständige Entwässerung erhebliche Kosten; als Oxyde würden geröstete Erze genommen werden müssen, bei denen jedoch bei der Reduction auch alle verunreinigenden Metalle mit reducirt werden. Für gewöhnliche Metalle ist also die Reduction mit Kohle offenbar wesentlich billiger, für werthvollere Metalle aber, die höhere Reductionskosten vertragen könnten, wird die saubere Aluminium-Reductionsmethode vorzuziehen sein, welche ausserdem keine Wärmezufuhr von aussen nöthig hat, wie das Carbidverfahren. Frölich hat angegeben, dass zur Reduction von 1 t Kupfer etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ t Calciumcarbid nöthig sei. Nach den angegebenen Formeln sind aber für 1000 k Kupfer wenigstens 342 k Carbid erforderlich; praktisch jedenfalls weit mehr, da Handelscarbid kein 100proc. Calciumcarbid ist. Calciumcarbid dürfte also für hüttenmännische Zwecke kaum grosse Verwendung finden, zumal auch die Versuche, dasselbe zur Rückkohlung des Stahles zu verwenden, als erledigt zu betrachten sind.

Zur Bestimmung des Mangans als Sulfid ist nach J. Pattinson (Chem. N. 81, 193) auch das im Filtrat bleibende Mangan zu berücksichtigen. — Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat nach W. Böttger (Ber. deutsch. 1900, 1019). — Bestimmung des Mangans als Phosphat nach D. H. Dakin (Z. anal. 1900, 784).

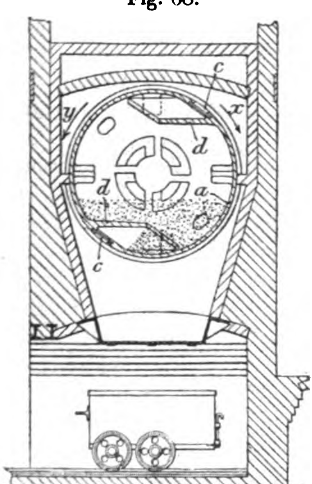
Kupfer.

Kupfererze sollen sich reichlich in Natal und Zululand finden (Südafrikan. Wochenschr. 1900, 37).

Das Lewis River Kupfervorkommen bespricht W. M. Brewer (Eng. Min. 69, 376).

Drehbarer Trommel-Röstofen. Nach Angabe der Kupferhütte Ertel Bieber & Cp. (D. R. P. Nr. 108 227) wird der jedesmalige Inhalt entleert, indem die Drehungsrichtung umgekehrt wird. Die Rösttrommel *a* (Fig. 68) ist an den Enden mittels Hohlzapfen drehbar gelagert, die zur Einführung der Verbrennungsluft bez. Abführung der Röstgase dienen. An dem einen Ende der Trommel mündet in bekannter Weise ein Schüttkanal zur Einführung des zu röstenden Gutes ein. Ist die Trommel beschickt, so wird bei ihrer Drehung in der Pfeilrichtung *x* das Röstgut über die Deckrippe *d* weggleiten und von ihrem Rande auf den Trommelmantel herabfallen, was eine innige Berührung des Röstgutes mit der Luft herbeiführt. Ist die Charge reif, so wird die Drehung nach der Pfeilrichtung *y* umgestellt, und es genügen einige Umdrehungen, um die Charge aus dem Ofen zu entfernen. Im dargestellten Beispiel ist die Trommel *a* mit zwei etwa auf Mitte der Trommellänge diametral gegenüberliegenden Oeffnungen *c* versehen, die von Deckrippen *d* überdeckt sind, welche, von den betreffenden Oeffnungen beginnend, in das Trommelinnere vortreten und, im Längsschnitt gesehen, dachförmig und gegen die Trommelenden geneigt sind.

Fig. 68.



Röstapparat zum Rösten von Erzen von A. W. Chase (D. R. P. Nr. 112 686), namentlich Schwefelerzen, bei welchen mehrere Retorten über einander gelagert sind und das Erz durch Förderschnecken von der oberen in die darauffolgende untere Retorte geleitet wird, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Geschwindigkeit der Förderschnecken in den einzelnen Retorten nach unten zunimmt, so dass ein Stauen von Röstgut in den Retorten bei der immer grösser werdenden Geschwindigkeit der Fördervorrichtungen verhütet wird.

Zur Verarbeitung von Kupfer-Nickelstein empfiehlt H. A. Frasch (Eng. Min. 70, 272) die Elektrolyse einer Salzlösung, so dass an der Kathode Aetznatron gebildet wird, während Chlor an der Anode mit dem Kupfernickel Metallchloride bildet. Der Stein wird grob zerkleinert, auf eine als Anode dienende Kohlenlage gebracht; auf den

Stein kommt eine Lage Sand, die als Diaphragma dient, was die Scheidung der Natronlauge von der Chloridlösung bewirken soll. In dem Anodenraume wird die Sandschicht mit Salzlösung oder dünner Lauge von dem vorherigen Process überdeckt und mit Wasser aufgefüllt.

Elektrolytische Kupferraffination. Nach E. Keller (Miner. Industry 1899, 229) verwendet man in den Vereinigten Staaten das sog. Seriessystem von Hayden, bei welchem die in das Bad eingesetzten Kupferplatten auf der einen Seite Anoden, auf der anderen Seite Kathoden bilden. Sie werden durch Walzen von gegossenen Kupferplatten in Blechen verwendet. Die bei dem Multipelsystem (Parallelschaltung der Elektroden) angewendeten Anodenplatten sind dagegen Gussplatten. Das Haydensystem erfordert ein Walzwerk, welches $^1/_3$ der Kraft der ganzen Anlage in Anspruch nimmt und ein gut walzbares Kupfer. Schwarzkupfer kann nicht direct gewalzt werden, sondern bedarf eines vorgängigen Raffinirens. Da bei dem Haydensystem die eine Seite der Elektrodenplatten die Kathode bildet und da die Auflösung der Anodenseite nicht vollständig gleichmässig vor sich geht, so bleibt stets etwas Anodenkupfer bei dem niedergeschlagenen Kathodenkupfer zurück. In Folge dessen tritt, abgesehen von der Verschlechterung der Qualität des Elektrolytkupfers, ein Verlust an Edelmetall ein. Dieser Uebelstand lässt sich zwar durch eine Verlängerung der Elektrolyse beseitigen, indess wird dann auch stets ein Theil des bereits niedergeschlagenen Kupfers wieder aufgelöst und ein zweites Mal niedergeschlagen, wodurch ein unnützer Aufwand an Kraft verursacht wird. — Bei dem Seriessystem ist nur eine einzige besondere Kathodenplatte für jedes Bad erforderlich. Das Multipelsystem dagegen erfordert für n Anodenplatten $n + 1$ Kathodenplatten. Früher verwendete man als Kathodenplatten Walzbleche von Kupfer. Zur Zeit wendet man elektrolytisch niedergeschlagene Kupferplatten oder Bleiplatten an. Auf einigen Werken lässt man sich die ganze Anode auf der gegenüberliegenden Kathodenseite absetzen. Auf anderen Werken entfernt man die Kathoden, sobald sich die Hälfte der Anoden auf ihnen abgesetzt hat und ersetzt sie durch neue. Hierdurch wird die Bildung von Auswüchsen auf den Kathoden vermieden. Von den beiden grössten elektrolytischen Kupferraffiniranstalten der Vereinigten Staaten wendet die der Anaconda Mining Company zu Anaconda das Multipelsystem, die der Baltimore Copper Smelting and Rolling Company zu Baltimore das Haydensystem an. Jede dieser Anstalten hat eine jährliche Production von 25 bis 30 000 t Elektrolytkupfer. Als Elektrolyten verwendet man 16 Proc. Kupfersulfat und 6 Proc. freie Schwefelsäure. Der Elektrolyt darf während der Elektrolyse nicht zu reich an Kupfervitriol werden, damit nicht ein Auskrystallisiren von Kupfervitriol eintreten kann. Es wird daher entweder dem Elektrolyten zeitweise Wasser und Säure zugefügt oder es wird aus dem Elektrolyten in Bädern mit unlöslichen Anoden ein Theil Kupfer ausgefällt. Auch darf man

den Elektrolyten nicht zu sauer werden lassen, weil sonst Polarisation eintritt. Als höchster Schwefelsäuregehalt werden 13 Proc. angegeben. Der aus den Bädern herausgezogene Elektrolyt wird bis zur Krystallisationsdichte eingedampft, worauf aus der Flüssigkeit beim Abkühlen 80 bis 90 Proc. des Gehaltes an Kupfersulfat auskrystallisiren. Der Rest des in der Mutterlauge verbliebenen Kupfers wird durch Eisen als Metall ausgefällt. Der so erhaltene Kupfervitriol ist zu unrein, um zur Herstellung des Elektrolyten zu dienen. Zur Zeit wird in den Vereinigten Staaten kein Kupfer der Elektrolyse unterworfen, welches unter 0,1 Proc. Silber enthält. Das Silber, sowie Gold, Selen und Tellur bleiben bei der Elektrolyse als Anodenschlamm zurück. Sobald die Edelmetalle und Verunreinigungen im Anodenkupfer eine bestimmte Höhe erreichen, bleiben sie ganz oder theilweise an der Anode hängen, vermehren den Widerstand des Stromes und verunreinigen den Elektrolyten und das an den Kathoden abgesetzte Kupfer. In solchen Fällen ist es erforderlich, die Anoden durch Abschaben der Ansätze rein zu halten. Da das Schaben eine kostspielige und schmutzige Arbeit ist, so zieht man es vor, das Kupfer durch Zusammenschmelzen mit an Edelmetallen armem Kupfer auf den geeigneten Gehalt an denselben zu bringen.

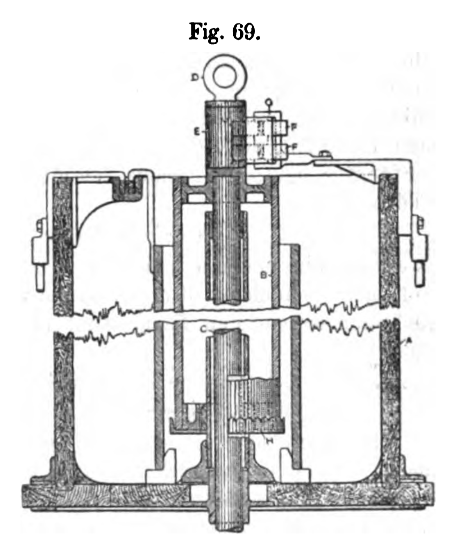
Elektrolytischer Centrifugalprocess zur Herstellung von Kupferröhren von S. C. Coles (Electrician 44, 543) soll das störende Abblättern vermeiden und Stromdichten anzuwenden gestatten wie sie bisher noch nicht angewendet sind; man stellt Röhren her von 30 cm im Durchmesser mit Stromdichten bis 0,2 Amp./qc und 0,5 bis 0,7 Volt Spannung. Gezogene Kupferrohre von diesem Durchmesser sind dreimal so theuer als Kupferplatten. Der Centrifugalprocess erfordert keine Polierapparate, sondern es wird die Kathode mit solcher Geschwindigkeit gedreht, dass die Oberflächenreibung zwischen dem niedergeschlagenen Kupfer und dem Elektrolyten einen glatten und festen Kupferüberzug verursacht. Sich mit ausscheidende Gasblasen, sowie mechanisch in der Flüssigkeit suspendirte Verunreinigungen werden abgeschleudert. Die Zusammensetzung des Elektrolyten ist:

Kupfersulfat ($CuSO_4 5H_2O$) . . .	10,95 Proc.
Schwefelsäure	10,90
Ferrosulfat	0,02
Wasser	78,13

Der benutzte Apparat besteht aus einem Holzbehälter *A* (Fig. 69), in welchem Anoden aus Rohkupfer montirt sind. Die Kathode ist eine hohle Spindel *B* aus Messing, die von einer Welle *C* getragen wird. Die Welle steht senkrecht in der Zelle und ist gegen die saure Kupfersulfatlösung durch einen schmiedeisernen, mit Blei überzogenen Cylinder geschützt. Der Antrieb geschieht durch ein unter dem Bottich befindliches Triebwerk, die Geschwindigkeit wird durch die Grösse der Spindel bestimmt. Die Spindel hat an dem oberen Ende einen Handgriff zum

Herausheben *D*, sowie einen Messingcollector *E*, auf welchem die Contactbürsten *F* schleifen. Ein isolirender Ring *H* soll das Ansetzen von Dendriten an den Kanten der Spindel verhindern.

Fig. 69.



Beständigkeit der Kupferlegirungen im Seewasser untersuchte Diegel (Verh. Gewerbfl. 1900, 313). Darnach ist eine beträchtliche Zerstörung der Legirungen immer nur dann eingetreten, wenn dieselben mit einem elektrisch negativeren Metalle in Berührung standen.

Kupferarbeiter zeigen nach L. Lewin (Med. Wochenschr. 1900, 689) keine besonderen chronischen Vergiftungserscheinungen.

Untersuchung von Kupfer besprechen J. Clark (J. Chemical 1900, 27), Clennell (das. S. 14), A. Hollard (Bull. chim. 23, 292) und T. Ulke (Eng. Min. 68, 728).

Blei.

Rauch der Bleihochofen. Nach M. W. Iles (Eng. Min. 68, 576) bildete sich an einem sehr kalten Tage am Ende des Flugstaubkanales eines Bleihochofens eine Flüssigkeit, welche im Liter enthielt:

Ferrosulfat	88,40 g
Mangansulfat	0,68
Arsenigsäure	1,45
Chlornatrium	7,26
Natriumsulfat	3,69
Kaliumsulfat	2,22
Ammoniumsulfat	33,00
Schwefelsäure, frei	1,22
Schwefligsäure, „	15,00
Organisches	31,94

Das Ferrosulfat war durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Eisenrohre gebildet.

Schmelzkosten amerikanischer Bleiofen bespricht M. W. Iles (Eng. Min. 70, 185).

Zum Aufschliessen von Zink und Baryum haltigen Bleischlacken wird nach Angabe der Chemischen Fabrik Marienhütte (D. R. P. Nr. 112 018) die gepulverte Schlacke zunächst

mit Chlorcalcium oxydirend geschmolzen und das entstandene Chlorbaryum ausgelaugt, dann wird der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt und mit Chlorcalcium oxydirend schwach geglüht, wobei die entweichende Salzsäure zur Gewinnung von Chlorcalcium über Kalk oder kohlensauren Kalk geleitet wird, während der Rückstand entweder zur Gewinnung einer concentrirten Chlorzinklauge ausgelaugt oder der Sublimation zur Gewinnung von Chlorzink unterworfen wird. Behandelt man nach Pat. 90 750 (J. 1897, 283) die gemahlenen Schlacken mit verdünnter heisser Salzsäure, so löst sich zuerst das Baryum nach der Gleichung:

$$BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S;$$

es entwickeln sich also aus 1000 k Schlacken etwa 5 k Schwefelwasserstoffgas. Demnächst löst sich hauptsächlich das Eisen als Chlorür, aber auch eine wesentliche Menge Zink unter Abscheidung gelatinöser Kieselsäure

$$FeSiO_3 + 2HCl = FeCl_2 + H_2O + SiO_2$$
$$\text{und } ZnSiO_3 + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O + SiO_2.$$

Die Kieselsäure in dieser Form erschwert die Filtration sehr bez. macht dieselbe praktisch unmöglich; dazu kommt, dass die ganze Operation in salzsäurefesten und heizbaren Thongefässen vorgenommen werden müsste, wobei man besonders betreffs der Filtration der sauren Lösung auf grosse Schwierigkeiten stossen würde. — Nach vorliegendem Verfahren wird die in der Kugelmühle gepulverte Schlacke mit Chlorcalcium in passendem Verhältniss gemischt und im Flammofen bei etwa 1200° oxydirend geschmolzen:

$$BaS + CaCl_2 = BaCl_2 + CaS$$
$$\text{und } CaS + 2O_2 = CaSO_4.$$

Hierdurch wird das BaS zwischen den Silicaten herausgeholt und letztere für den späteren Angriff der Säure in feinster Vertheilung blossgelegt. Die erkaltete Masse wird in der Kugelmühle gemahlen und mit warmem Wasser ausgelaugt. Es entstehen eine concentrirte, fast reine Lösung von Chlorbaryum (das Waschwasser wird später wieder zum Lösen verwendet) und ein Rückstand, bestehend aus schwefelsaurem Kalk und den niederen Silicaten von Zink und Eisen. Hierbei wird die Entwickelung von Schwefelwasserstoff verhütet. — Der Rückstand wird noch feucht in Bleipfannen mit Schwefelsäure von 50° B. gemischt. Die Reaction tritt sofort ein. Die vorher schwarze Masse erhitzt sich von selbst, wird in wenigen Minuten weiss und erstarrt alsdann.

$$FeSiO_3 + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O + SiO_2,$$
$$ZnSiO_3 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O + SiO_2.$$

Diese Masse wird, mit Chlorcalcium gemischt, gekollert und nun bei Zufuhr von Luft im Ofen unter häufigem Umwenden bei etwa 500° erhitzt.

$$FeSO_4 + CaCl_2 = FeCl_2 + CaSO_4,$$
$$ZnSO_4 + CaCl_2 = ZnCl_2 + CaSO_4.$$

Würde man die sulfathaltige Masse ohne $CaCl_2$ erhitzen, so entwiche SO_2 und man erhielte basisches, unlösliches Zinksulfat; bei dem neuen Verfahren aber bilden sich die Chloride, von welchen beim Erhitzen nur das $FeCl_2$ sich zersetzt, und zwar unter Oxydation:

$$2FeCl_2 + 2H_2O + O = Fe_2O_3 + 4HCl.$$

Das Salzsäuregas wird über Kalk bez. kohlensauren Kalk geleitet zur Nebengewinnung von $CaCl_2$. Die schliesslich erhaltene Masse wird noch heiss in Wasser geworfen und ausgelaugt. Man erhält dabei eisenarme concentrirte Chlorzinklauge und einen Rückstand, der wesentlich aus $CaSO_4$ und Fe_2O_3 besteht. Letzteres wird auf Mahlgängen gemahlen und stellt nach dem Trocknen eine feurige rothe Farbe von hohem Werthe vor.

Die Schmelztemperaturen der Bleischlacken bestimmte H. O. Hofmann (Transact. California Meeting 1900) mit Hilfe der Segerkegel, also nur annähernd.

Schlacke vom Erzschmelzen in Pribram hatte nach A. Cap (Oesterr. Bergh. 1900, 231) folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	28,— Proc.
Phosphorsäure	1,10
Thonerde	5,55
Kalk	10,86
Magnesia	0,68
Eisenoxydul	35,83
Manganoxydul	3,—
Zinkoxyd	9,43
Bleioxyd	1,67
Silber	0,002
Schwefel	2,52
Antimon-Arsen	Spur
Kobalt, Nickel	"
Kupferoxyd	"

Derartige Schlacke erstarrt schnell, veranlasst dem zu Folge unter Bildung von Ofenansätzen einen unreinen und Metallverluste herbeiführenden Schmelzgang, wobei die Metallverluste auch noch dadurch gesteigert werden, dass sich bei der grossen Dichte der Schlacke die Schwefelverbindungen der Metalle unvollständig daraus abscheiden. — Es wurde nun unter Belassung der Silicirungsstufe der Schlacke der Kalk in der Beschickung vermehrt, auch die Metallbasen (Eisenoxydul) vermindert; hierbei zeigte sich, dass die erschmolzene Schlacke durch Vermehrung des Kalkgehaltes an Helle und Dünnflüssigkeit stetig zunahm, und die Grenze dieser, bei dem Verhältnisse der Erdbasen zu den Metallbasen = 1:2 erreichte, über dieses Maximum hinaus aber wieder strengflüssiger wurde. Demnach hängt bei gleicher Silicirung die Gutartigkeit der Schlacke von dem Verhältnisse der Erdbasen (Kalk, Magnesia) zu den Metallbasen (Eisenoxydul, Manganoxydul) ab; dieses Verhältniss ist für Erze mit 5 bis 7 Proc. Zink und geringem Thonerdegehalte 1:2. Nach C. Mann hatte derartige erschmolzene gutartige Schlacke nachstehende Zusammensetzung:

Kieselsäure	27,80 Proc.
Phosphorsäure	1,60
Thonerde	4,70
Kalk	16,95
Magnesia	1,05
Eisenoxydul	33,—
Manganoxydul	3,40
Zinkoxyd	7,09
Bleioxyd	0,70
Silber	0,0017
Schwefel	1,60
Antimon-Arsen	Spur
Kobalt, Nickel	„
Kupferoxyd	„

Wenngleich diese Schlacke an auszubringenden Metallen sehr arm war und sonst alle, einer guten Schlacke zukommenden Eigenschaften in sich vereinigte, musste ökonomischer Rücksichten halber, auf deren Erzeugung verzichtet und zu Schlacken höherer Silicirungsstufe gegriffen werden. — Unter Belassung des Verhältnisses Kalk, Magnesia zum Eisenoxydul, Manganoxydul = 1:2 haben weitere Versuche mit höher silicirten Schlacken dargethan, dass Schlacken, in welchen sich das Verhältniss des Sauerstoffes der Kieselsäure zum Sauerstoffe der Basen in den Grenzen (1,1:1) und (1,3:1) bewegt, alle Eigenschaften einer guten Schlacke besitzen; dieselben sind dünnflüssig, haben eine geringere Dichte, sind zu Folge dessen arm an Silber und Blei, halten den Ofensumpf rein und ermöglichen, bei namhaft grösserer Durchsetzmenge (18 bis 20 Proc.) eine 3- bis 5mal längere Campagnedauer. Daraus lässt sich schliessen, dass die Kieselsäure, die Erd- und Metallbasen (Kalk und Eisenoxydul) in einem Abhängigkeitsverhältnisse stehen, welches für Erze bestimmter Zusammensetzung Gesetze ergibt, die ohne nachtheilige Rückwirkung auf den Schmelzbetrieb nicht umgangen werden dürfen. Die in den letzten Jahren bei der Pribramer Hütte erzeugten Schlacken haben nach C. Mann folgende Zusammensetzung:

Schlacke vom Jahre	1893	1898
Kieselsäure	33,35 Proc.	35,79 Proc.
Phosphorsäure	1,10	1,90
Thonerde	6,10	4,81
Kalk	16,80	16,50
Magnesia	1,47	1,58
Eisenoxydul	27,10	29,50
Manganoxydul	3,40	2,10
Zinkoxyd	6,90	6,—
Bleioxyd	1,70	1,50
Silber	0,0025	0,0025
Schwefel	1,50	1,50
Antimon-Arsen	Spur	Spur
Kobalt, Nickel	„	„
Kupferoxyd	„	„

Verarbeitung des bei den Bleischachtöfen fallenden Steines in amerikanischen Hütten beschreibt G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1900, 18).

Den Rauch von geschmolzener Schlacke beim Bleischmelzen untersuchte M. W. Iles (Eng. Min. 68, 729); derselbe bestand aus Kieselsäure 1,70 Proc., Eisen als Fe_2O_3 1 Proc., Zinkoxyd 21 Proc., Schwefel als SO_2 1,60 Proc., als SO_3 9,75 Proc., Kalk 0,60 Proc., arsenige Säure 0,18 Proc., Thonerde 1,20 Proc., Kaliumoxyd 0,60 Proc., Natriumoxyd 0,85 Proc., Kohle 24,80 Proc., Blei als PbS 14,64 Proc., als PbO 21,64 Proc., Ammoniak Spuren. Die Untersuchung auf Baryum, Magnesium, Antimon, Cadmium, Wismuth, Phosphorsäure, Titansäure, Chlor, Fluor, Kupfer ergab kaum Spuren derselben. Auf trockenem Wege wurden gefunden: Gold Spuren, Silber 220 g in 1 t, 30,2 Proc. Blei.

Das Absetzen des Bleisteines aus der Schlacke untersuchte eingehend R. Vambera (Bergh. J. 1900, 1) auf der Hütte in Pribram. Hier hebt sich am Schlackenkuchen von Erzschmelzen eine Kruste ab, welche reich an Silber und Blei ist; daher wird das obere und untere Drittel des Schlackenkuchens zurückgeführt. Die Untersuchung einer solchen Schlackenkruste ergab:

Ag	= 0,055 Proc.	Zn	= 5,86 Proc.
Pb	= 8,70	Mn	= 1,80
Cu	= 0,07	NiCo	= 0,09
Bi	= Sp.	SiO_2	= 28,36
As	= 0,10	Al_2O_3	= 4,55
Sb	= 0,28	CaO	= 13,66
Sn	= 0,29	MgO	= 0,79
Fe	= 20,65	Gesammt-S . . .	= 5,49

Die weiter untersuchten Producte rührten von der Röstreduction der Bleierze (Bleierze und Dürrerze), welche neben Blei noch viele fremde Schwefelmetalle enthalten und viel Kieselsäure führen, her. Die im J. 1896 eingelösten Erze enthielten 0,2017 Proc. Ag und 26,13 Proc. Pb im Durchschnitte, und nach der im Probirgaden der k. k. Hütte ausgeführten Analyse folgende Zusammensetzung:

Pb . .	= 26,250	Mn	= 1,152
Ag . .	= 0,209	CaO	= 1,344
Cu . .	= 0,124	MgO	= 0,514
As . .	= 0,404	Al_2O_3	= 1,690
Sb . .	= 0,897	SiO_2	= 28,620
Sn . .	= 0,065	CO_2	= 8,611
Fe . .	= 2,590 als FeS_2	S	= 10,830
Fe . .	= 7,720 in HCl löslich	Ni. Bi, Cd, BaO . .	= Spuren
Zn . .	= 6,520		

Die Erze werden nach erfolgter Zerkleinerung monatlich eingelöst und mit staub- und pulverförmigen Zwischenproducten, wie Flugstaub vom Rösten, Schmelzen, Pattinsoniren und Abtreiben, Ofengestübbe, Ofenkrätze mit gemahlenem Bleistein von der eigenen Arbeit in Fort-

schaufelungsöfen todtgeröstet. Das verschlackend geröstete Erz, welches im Jahresdurchschnitt 1,2 bis 1,4 Proc. Schwefelrückhalt enthält, wird mit bleiischen Vorschlägen, mit eigenen Schlacken, mit Zuschlägen von Kalkstein, Eisen, Eisenfrischschlacken und Kiesabbränden beschickt und in 7 Rundschachtöfen mit 8 bez. 7 Formen von 40 mm Durchmesser bei einer Pressung des Windes von 25 bis 30 mm Quecksilbersäule verschmolzen. Die Beschickung wird in ziemlich aufgelockertem Zustande verschmolzen, weil die Erze in faustgrossen, die Schlacken in kopfgrossen Stücken, dagegen die bleiischen Vorschläge in kleineren Stücken und nur die Kiesabbrände in Pulverform aufgegeben werden. Das Aufbringen von Schmelzmaterialien beim Erzschmelzen nach der Jahresrechnung vom Jahre 1896 berechnet sich, nach Abzug der beim Lechschmelzen und Saigerdörnerschmelzen verschmolzenen Beschickung, auf 100 Erz wie folgt:

Erze und Producte, welche beim Rösten zugeschlagen werden.

100	Proc.	Erz mit	0,20175	Proc. Ag,	26,134	Proc. Pb
0,26	„	Flugstaub vom Rösten . .	0,134	„ „	25,0	„ „
0,43	„	„ „ Schmelzen .	0,03	„ „	36,0	„ „
0,16	„	„ „ Pattinsoniren	0,06	„ „	75,0	„ „
0,20	„	„ „ Treiben . .	0,023	„ „	57,0	„ „
0.30	„	Ofengestübbe	0.070	„ „	37,0	„ „
101,35	Proc.	im Durchschnitt	0,199	Proc. Ag,	26,3	Proc. Pb

Eigene Producte.

4,69	Proc.	alte Haldenschlacke . . .	0,010	Proc. Ag,	1,0	Proc. Pb
126,61	„	eigene Schlacken . . . . (Repetitionsschlacken)	als durchlaufende Post			
6,69	„	ord. Bleistein	0,098	„ „	15,0	„ „
0,95	„	Ofenkrätze	0,075	„ „	34,0	„ „
0,40	„	arme Krätze	0,408	„ „	29,0	„ „
139,34	Proc.	im Durchschnitt	0,007	Proc. Ag,	1,1	Proc. Pb

Bleiische Vorschläge.

0,64	Proc.	Saigertiegelabstrich . . .	0,245	Proc. Ag,	70	Proc. Pb
1,87	„	Abstrich vom Pattinsoniren	0,080	„ „	87	„ „
1,39	„	Producte vom Raffiniren der Pattinsonarmbleie			61,5	„ „
1,30	„	Abstrich vom Treiben . .	0,250	„ „	65,0	„ „
6,51	„	Lichte schwarze Glätte b .	0,003	„ „	87,0	„ „
17,19	„	Reiche Glätte	0,014	„ „	87,0	„ „
0,05	„	Spurherd	1,9	„ „	74,0	„ „
6,63	„	Herd	0,097	„ „	66,0	„ „
0,59	„	Herdabfälle	0,055	„ „	19,0	„ „
0,01	„	Test vom Feinbrennen . .	4,98	„ „	48,0	„ „
0,005	„	Herd vom Feinbrennen . .	1,82	„ „	48,0	„ „
0,008	„	Mergel vom Feinbrennen .	2,47	„ „	7,0	„ „
0,97	„	Diverse Zwischenproducte vom Ofenausräumen . .	0,114	„ „	57,1	„ „
37,163	Proc.	im Durchschnitt	0,005	Proc. Ag,	79,4	Proc. Pb

Zuschläge.

2,34	Proc.	altes Eisen	0 Proc. Ag,	0 Proc. Pb
9,99	„	Kiesabbrände	0 „ „	0 „ „
5,83	„	Eisenfrischlacke	0 „ „	0 „ „
1,84	„	geröstetes Eisenerz	0 „ „	0 „ „
25,30	„	Kalkstein	0 „ „	0 „ „
2,24	„	Kalkspath	0 „ „	0 „ „
47,56	Proc.	im Durchschnitt	0 Proc. Ag,	0 Proc. Pb
Summa 325,413	Proc.	Beschickung mit	0,078 Proc. Ag,	17,6 Proc. Pb

In 24 Stunden werden etwa 30 Sätze à 15 hk Beschickung mit 2 hl Holzkohle und 170 k Koks verschmolzen; im Ganzen 300 bis 400 hk Beschickung; im J. 1896 durchschnittlich 381,58 hk Beschickung. Bei der Berechnung des Gewichtes der Holzkohle zu 13,5 k verschmilzt 1 Th. Brennstoff 8 Th. Beschickung. Beim Schmelzen werden die leichtreducirbaren Oxyde zu Metallen und die schwer reducirbaren Oxyde (Fe_2O_3, Mn_2O_3) zu niedrigen Sauerstoffverbindungen desoxydirt. Dabei werden die Schwefelmetalle des Bleies, des Antimons und des Zinks, welche im Röstgut enthalten waren, oder welche aus Sulfaten ausreducirt wurden, durch metallisches Eisen zerlegt. Die leicht reducirbaren Oxyde liefern das Werkblei, die Schwefelmetalle den Bleistein und die Gangarten mit Zuschlägen und mit desoxydirten, schwer reducirbaren Oxyden die Schlacke. Das Ausbringen aus obiger Beschickung berechnet sich wie folgt:

Aus 100 Erz wurden ausgebracht:

17,0	Proc.	Werkblei mit	0,403 Proc. Ag und	98 Proc. Pb
1,9	„	ord. Bleistein mit	0,063 „ „ „	18 „ „
0,11	„	Flugstaub mit	0,022 „ „ „	37 „ „
etwa 98	„	Schlacke (zum Theil absetzbar und zum Theil zu repetiren)		
zusammen = 117	Proc.	Producte.		

In 24 Stunden werden in einem Hochofen 50 bis 70 hk Werkblei und (222 bis 250 Schlackenkuchen à etwa 130 k also) etwa 240 bis 310 hk Schlacke erzeugt, aus welcher sich in den ersten 4 bis 5 aufeinander folgenden Schlackentöpfen kein Bleistein absetzt, der sich vielmehr erst in den weiteren 4 bis 5 Schlackentöpfen in den Spitzen der Schlackenkuchen als Scheiben von verschiedener Dicke im Gewichte von 2 bis 8 k vorfindet. — Die Hochöfen sind von gleicher Construction und haben ein nach oben sich erweiterndes Profil. 6 Oefen haben 8 Formen und ein Hochofen hat 7 Formen. Sie haben in Formhöhe einen Durchmesser von 1,5 m und eine Höhe von 7,9 m von den Formen bis zur Gicht. In einer Höhe von 1,4 m über der Formhöhe erweitert sich das Profil auf 1,8 m Durchmesser, in weiteren 4,7 m auf 2,2 m Durchmesser und schliesslich verengt sich dasselbe bis zur Gicht auf 1,9 m Durchmesser. Die Hochöfen sind über dem Tiegel zugestellt, aus welchem das Werkblei durch einen ununterbrochenen Bleiabfluss nach Arents abfliesst; die Schlacke wird mit dem Bleistein in Schlackentöpfe abgestochen. Das Gestelle des Hochofens ist in Formhöhe durch 8 hohle, gusseiserne Formkästen und durch die darüber liegenden gusseisernen

Kühlkästen mit Wasser gekühlt. Beim Anlassen des Ofens wird der Tiegel mit Holzkohle ausgewärmt und hernach von der Asche rein gekehrt. Hierauf werden etwa 10 hk Blei in Kuchenform eingelegt und die Ofenbrust wird zugemacht. Der Ofen wird in folgender Weise gefüllt:

30 hl Holzkohle,
11 hk Koks,
4 „ Kalkstein,
10 bis 15 „ Blei in Kuchenform gegichtet,
dann 5 Sätze à 4 hl Holzkohle,
70 k Koks,
2 hk Beschickung I,
dann 10 Sätze à 4 hl Holzkohle,
70 k Koks,
3 hk Beschickung I,
dann 10 Sätze à 4 hl Holzkohle,
70 k Koks,
5 hk Beschickung I,

womit der Ofen gefüllt ist. Nach dem Niedergehen der Gichten werden

10 bis 15 Sätze à 4 hl Holzkohle,
120 k Koks,
10 hk Beschickung I

gegichtet. Erst nachdem die Beschickung I aufgegeben ist, folgen die Normalsätze

à 2 hl Holzkohle,
170 k Koks,
15 hk Beschickung.

Die Beschickung I wird zusammengesetzt aus 200 hk Repetitionsschlacken, 100 hk geröstetem Erz, 50 hk Glätte, 30 hk Eisenfrischschlacken und 30 hk Kalkstein. Demnach werden die ersten Tage nur Schlacken abgestochen. Der Werkbleikanal, welcher mit Gestübbepfropfen verschlossen war, wird erst dann durchgestochen, wenn das Werkblei mit der Schlacke auszufliessen beginnt. — Der Bleistein fliesst aus dem Ofen mit der Schlacke und setzt sich in der Spitze des Schlackenkuchens grösstentheils ab. Nach dem Erstarren der Schlacke wird der Bleistein abgeschlagen. Die Menge des Bleisteines hängt vom Schwefelgehalte der Beschickung ab, und die Menge des Bleisteines in den einzelnen Schlackentöpfen von der Höhe des Werkbleies im Ofen. Nach einer am 26. April 1899 gemachten Beobachtung sind in einer Tagesproduction (24 Stunden) bei vier Oefen gefallen:

Vom Ofen Nr. III	240	Schlackenkuchen	mit	132	Bleisteinspitzen
„ „ Nr. IV	239	„	„	101	„
„ „ Nr. VI	234	„	„	122	„
„ „ Nr. VII	264	„	„	140	„
Zusammen	977	Schlackenkuchen	mit	495	Bleisteinspitzen;

es war demnach in 482 Schlackenkuchen kein Bleistein abgeschieden, so dass 4 bis 5 Schlackenkuchen ohne Bleistein und die darauf folgenden 4 bis 5 Schlackenkuchen mit Bleisteinspitzen erhalten wurden. Dieses unregelmässige Ausfliessen des Bleisteines wird durch das Steigen der Werkbleioberfläche verursacht. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass

der automatische Bleistich in der Art und Weise benutzt wird, dass das Bleibad im Ofen eine Zeit lang höher gehalten wird, wodurch der Bleistein bis zur Schlackenrinne steigt und mit der Schlacke abfliesst, wogegen, wenn Blei abgelassen wird, das Bleibad im Ofen sinkt und der Bleistein nicht bis zur Schlackenrinne steigen kann. Dieses Spiel wiederholt sich je nach dem Bleizuflusse. — Der Bleistein zeigt stets verschiedene Bruchfläche, je nach den darin enthaltenen Mengen von Blei und Eisen. Der arme Bleistein hat einen körnigen Bruch und eine dem Schwefeleisen ähnliche Farbe. Der reiche Bleistein dagegen hat einen strahligen Bruch mit glänzenden, zur Tiegelwand lothrecht stehenden Strahlen, enthält neben zahlreichen Poren auch Bleitropfen eingeschlossen und zeigt eine etwas ins Bläuliche spielende Farbe. Der körnige Bleistein enthält weniger Silber und Blei als der strahlige Bleistein. Der Bleistein heisst „ordinärer Bleistein“ zum Unterschiede von Steinen, welche beim Saigerdörnerschmelzen fallen und kupferige Steine heissen. Der ordinäre Bleistein wird nach Abröstung als ein Eisenoxyd haltender Zuschlag beim Erzschmelzen durchgesetzt. Er wurde früher geschlägelt und in Haufen oder Stadeln in drei Feuern zugebrannt, gegenwärtig aber in Kugelmühlen vermahlen und mit Erzen todtgeröstet. — Die Schlacke wird in gusseiserne Schlackentöpfe abgestochen und erstarrt mehr oder weniger rasch, je nach ihrer Temperatur. Nach dem Ausräumen der Formen zum Beispiel wird die Schlacke heisser, lichter von Farbe, fliesst schneller und erstarrt langsamer als bei versetzten Formen. Das Füllen eines Schlackentopfes dauert 1 bis 2 Minuten und das Erstarren der Schlacke etwa $^1/_2$ Stunde. Nach dem Durchstechen des Schlackenabstiches mittels einer Eisenstange dringt die Schlacke anfangs nur im dünnen Strahle durch, der in der Schlackenrinne zumeist Krusten bildet; später erweitert sich der Schlackenstich von selbst und die Schlacke fliesst im vollen Strome in den Schlackentopf. — Während des Ausfliessens der Schlacke beobachtet man beim Schlackenstich eine bläulich-weisse Flamme, welche aus dem Ofen stossweise auspufft. Auf der Schlackenrinne entwickelt sich ein weisser Rauch, welcher auch aus dem Schlackentopf entweicht, dessen Menge von der Bleisteinmenge abhängt. Je stärker dieser Rauch ist, umsomehr Bleistein fällt aus der Schlacke. Auf der Oberfläche des hellrothen Schlackenstromes werden ferner auch noch weisse kurze Flämmchen ausgestossen, die aber sofort erlöschen. Nach beendetem Abstechen der Schlacke bleibt auf der Schlackenrinne eine 2 cm starke Kruste zurück, welche abgehoben und als reiche Schlacke repetirt wird. — Im Schlackentopf bilden sich auf der Oberfläche der Schlacke halb erstarrte Krusten, welche in der Mitte zerreissen und an den kalten Wänden des Schlackentopfes hängen bleiben, sich als biegsame Schalen an die Tiegelwand anlegen, und von der aufsteigenden flüssigen Schlacke angedrückt werden. Auf der Oberfläche der flüssigen Schlacken bilden sich wieder neue Krusten, welche in ähnlicher Weise an die Tiegelwand gelangen. Erst wenn der Schlackentopf bis zu $^2/_3$ seiner Höhe mit Schlacke gefüllt ist,

bleibt die auf der flüssigen Schlacke befindliche Kruste nicht mehr hängen, sondern steigt mit dem Bade gleichmässig in die Höhe. Zu Anfang des Einfüllens der Schlacke verhindert der massenhaft entweichende Rauch und die aufwirbelnde Bewegung der lichtrothen Schlacke jede Beobachtung. Erst in jener Höhe, in welcher die erstarrten Schlackenkrusten den Luftzutritt, somit die Oxydation und die Rauchbildung verhindern und in dem nach oben sich erweiternden Schlackentopf langsam und ruhig aufsteigen, können Punkte auf der Oberfläche der Kruste beobachtet werden, welche eine kurze Zeit aufleuchten, dann verpuffen und schwarz werden. — Der erstarrte Schlackenkuchen zeigt nach der ungleichen Abkühlung Schlackenpartien von verschiedenem Aussehen und von verschiedener Zusammensetzung. Zunächst der Wand des Schlackentopfes findet man eine 3 bis 5 mm dicke Schicht von einer rasch erstarrten glasigen Schlacke, welche sich stellenweise ablöst und an einzelnen Stellen mit der übrigen Schlacke fest verwachsen ist. Diese Schlackenpartie hat eine tief schwarze Farbe, einen starken Glasglanz und einen dichten muscheligen Bruch. Sie enthält auf der gegen das Innere des Schlackenkuchens gekehrten schwarzen Oberfläche viele kleine kreisrunde Poren, welche auf der äusseren rothbraunen Oberfläche fehlen. Nicht selten werden in dieser Partie Bleisteinkörner von 1 bis 3 mm Korngrösse vorgefunden, welche in Folge des raschen Abkühlens nicht niedersinken konnten. An die glasige Schicht schliesst eine 4 bis 6 cm starke Schlackenpartie von schwarzer Farbe an, welche sich durch einen dichten ebenen bis muscheligen Bruch und einen schwachen Glanz von der übrigen Schlacke unterscheidet. Die Bruchfläche dieser Schlacke zeigt bis auf eine Entfernung von 10 mm vom äusseren Rande zahlreiche kleine Poren mit glänzender Oberfläche, enthält sehr häufig Bleisteinkörner von bis 3 mm Korngrösse und nicht selten Bleikörner von bis 1 mm Durchmesser. Im Inneren des Schlackenkuchens befindet sich die dritte Schlackenpartie, deren Menge mehr ausmacht als die beiden Mengen der glasigen und der dichten Schlackenpartie zusammen. Diese Partie besteht aus einer krystallinischen Schlacke, welche eine schwarze Farbe, einen unebenen Bruch und schwachen Glanz zeigt, und in welcher sich mit blossem Auge weder Poren noch Bleistein oder Bleikörner entdecken lassen. Diese Schlacke bildet im Innern stets Hohlräume, deren Wände häufig mit ausgeschiedenen, flachen, prismatischen Krystallen bedeckt sind. Nach der krystallinischen Structur und nach den Krystallausscheidungen dieser Schlacke kann geschlossen werden, dass sie langsam und zuletzt erstarrt ist, nachdem sie durch die rasch erstarrte dichte Kruste vor einer raschen Abkühlung geschützt war. Sie sollte demnach bedeutend ärmer sein als die dichte, rasch erstarrte Schlacke, was aber die Analysen nicht beweisen. Ihre Hältigkeit kann daher von verschlackten Metalloxyden oder von den fein vertheilten, mit blossem Auge nicht sichtbaren Bleisteintheilchen, auch Bleitheilchen herrühren. Die krystallinische Schlacke ist fest, lässt sich aber von der dichten und spröderen Schlacke

nicht trennen und an einzelnen Bruchstücken sogar schwer unterscheiden. — Ausser der glasigen, der dichten und der krystallinischen Schlackenpartie erstarrt auf dem Schlackenkuchen die bereits beschriebene obere Kruste. — Die abgekühlten Schlackenkuchen werden auf grobe Stücke zerschlagen; das obere und das untere Drittel wird stets repetirt, dagegen das mittlere Drittel von jedem Hochofen besonders täglich probirt und, wenn arm, abgesetzt. Die Schlacke wird mit 0,003 Proc. Ag und 2 Proc. Pb im Maximum (als arm) abgesetzt. Sind die Schlacken mit Bleistein durchsetzt, was man an der Färbung und Structur der Schlacke erkennt, so werden sie repetirt. — Höchst selten fällt beim Erzschmelzen ausser Werkblei, Bleistein und Schlacke auch Speise. Sie entsteht in Fällen, in welchen der Eisenzuschlag zu hoch und der Schwefelgehalt der Beschickung zu niedrig war. Sie bildet gewöhnlich eine 5 bis 10 mm starke Scheibe, welche sich unter dem Bleistein in der Spitze des Schlackenkuchens abscheidet. Es enthielt eine solche Speise 40 Proc. Fe, 2 Proc. Pb, 6 bis 7 Proc. As und 1 Proc. Ni. Die Speise vom Erzschmelzen wird bei der eigenen Arbeit rückverschmolzen, wobei der Eisenzuschlag entsprechend vermindert wird. — Analysen ergaben:

	Bleistein	Schlacke	Obere Kruste	Auswüchse
Ag	0,142	0,003	0,058	0,208 Proc.
Pb	32,06	3,16	15,90	42,32
Cu	1,79	0,04	0,78	2,64
Bi	0,15	Sp.	0,08	0,16
Cd	0	0	0	0
As	0,15	0,12	0,09	0,27
Sb	0,29	0,09	0,16	0,19
Sn	0,64	0,21	0,32	0,05
Fe	32,18	22,98	25,06	22,86
Zn	5,98	4,74	5,25	2,56
Mn	0,10	3,78	2,02	0,32
Ni und Co	0,80	0,11	0,15	0,16
SiO_2	0,49	31,56	19,11	1,35
Al_2O_3	0,21	3,88	2,02	1,11
BaO	0	Sp.	0	0
CaO	0,51	16,47	10,35	1,46
MgO	0,04	0,36	0,32	0,24
K_2O (K)	0,12	0,22	0,35	0,15
Na_2O (Na)	0,20	0,17	0,30	0,10
P_2O_5	Sp.	1,04	0,78	Sp.
S als Schwefelmetall	19,24	1,48	4,29	5,30
SO_3	1,43	0,11	2,21	9,90
O	2,59	1,24	2,95	7,46

Beim Vergleiche der Analyse des Bleisteines mit der der Auswüchse ist ersichtlich, dass die Auswüchse eine dem Bleistein sehr nahestehende Zusammensetzung haben, dass sie aber mehr Silber, Blei und Kupfer, dagegen viel weniger Schwefelmetalle als der Bleistein enthalten. Dafür aber enthalten sie viel Schwefelsäure und viel Sauerstoff, demnach grössere Mengen von Sulfaten und Metalloxyden, welche im Bleistein

nur in geringen Mengen vorhanden sind. Man kann daher sagen, dass die Auswüchse oxydirter Bleistein sind, welcher beim Aufsteigen durch die Schlacke etwas von den Schlacke bildenden Oxyden (FeO und ZnO) an die Schlacke abgegeben hat, und dass sie deshalb einen höheren Gehalt an Silber, Blei und Kupfer haben. Eine geringe Gehaltserhöhung ergibt sich schon durch die Oxydation der Schwefelmetalle allein, weil 238,4 Th. PbS nur 12,4 Th. PbO liefern, und PbS : 86,56 Proc. Pb und PbO : 92,82 Proc. Pb enthält. Aus den Analysen ist ferner zu ersehen, dass der Bleistein und die Auswüchse nur wenig Kieselsäure und demnach wenig Schlacke enthalten, dagegen die obere Kruste eine durch Schwefelmetalle und Metallsulfate stark verunreinigte Schlacke ist. Selbst die Schlacke enthält noch Schwefelmetalle neben geringen Mengen von Sulfaten. Man kann ferner aus der Anwesenheit der Sulfate und der Oxyde der Metalle auf eine Oxydation schliessen, welche beim Ausfliessen der Schlacke bei Berührung mit Luft am leichtesten denkbar ist. Die Schwefelsäure rührt jedenfalls vom Bleisulfat und vom Zinksulfat her, da das Bleisulfat durch die Hitze gar nicht und das Zinksulfat nur sehr schwer zerlegbar ist, dagegen die Sulfate des Eisens, Kupfers und Silbers bei der Temperatur der ausfliessenden Schlacke zerlegt werden, indem die dampfförmige Schwefelsäure entweicht und die Metalloxyde zurückbleiben. Demnach enthalten unsere Producte neben PbO, $PbSO_4$, ZnO und $ZnSO_4$ auch Oxyde der Metalle, welche vorher geschwefelt waren, bez. höher oxydirte Oxyde der Schlacken. — Demnach ist der Bleistein sehr leicht oxydirbar und wird in Folge der Bildung von Schwefeldioxyd an die Oberfläche der Schlacke gehoben und erstarrt in der oberen Schlackenkruste. In Folge der Oxydation der Schwefelmetalle gehen in die obere Kruste strengflüssige Oxyde, wie ZnO und Fe_2O_3, über, weshalb dieselbe früher als die übrige Schlacke erstarrt und sich als Kruste abhebt. Daher können in allen Fällen, in welchen die geschmolzenen Massen sich ausserhalb des Ofens absetzen und zu dem Zwecke in Spurtiegel oder Schlackentöpfe abgelassen werden, arme Schlacken nicht leicht erzeugt werden. Beim Ableiten der Schlacke aus dem Ofen in solche Tiegel ist eine Oxydation unvermeidlich und die Einhaltung der reducirenden Atmosphäre nicht leicht ausführbar, weshalb diese allgemein angewendete Art der Schlackenreinigung zur Erzeugung von armen Schlacken weniger tauglich ist. Zur Vermeidung der Oxydation des Bleisteines ist es demnach vortheilhafter, wenn die geschmolzenen Massen sich im Ofen absetzen und besonders abgestochen werden.

Röst- und Glühofen mit drehbarem ringförmigen Herd. Die Gesellschaft des Emser Blei- und Silberwerks (D. R. P. Nr. 111 659) will die Leistungsfähigkeit der Oefen dieser Art, sowie die Gleichförmigkeit des Röstprocesses und die Wärmeausnutzung dadurch steigern, dass der Antrieb des ringförmigen Herdes nicht von einer mit Mitnehmern ausgerüsteten centralen Achse aus geschieht, sondern durch Antriebsorgane, welche den von dem Ofenringe um-

schlossenen Innenraum entweder ganz freilassen oder doch wenigstens keine im Raume fortschreitende Bewegung vollführen. Dadurch wird der von dem Ofenring umschlossene Raum als Arbeitsraum benutzbar und dem zu Folge eine Bearbeitung des zu röstenden Erzes auch von der Innenseite des Herdes aus ermöglicht. Durch die Bearbeitung des Erzes an beiden Seiten des Ofenringes wird aber nicht nur ein gleichförmigeres Röstproduct, sondern auch wegen der dabei zulässigen grösseren Herdbreiten ein ökonomischerer Betrieb erzielt.

Heber zum Abziehen von flüssigem Metall aus Schmelzöfen von R. G. Collins (D. R. P. Nr. 113 574) ist gekennzeichnet durch ein entsprechend gebogenes Rohr, welches an seinen Enden mit Scheiben aus leicht schmelzbarem Metall luftdicht abgeschlossen ist, so dass beim Einführen des vorher luftleer gemachten Hebers in das geschmolzene Metall die Scheiben abschmelzen und das flüssige Metall selbstthätig abgezogen wird.

Das Verfahren, Metalle aus Lösungen niederzuschlagen von Krüger & Cp. (D. R. P. Nr. 107 921), ist hauptsächlich zur Herstellung von Sammlerplatten bestimmt. Es soll auf Bleiblech ein porös-krystallinischer Niederschlag erzeugt werden, dessen Festigkeit nach Erforderniss geregelt werden kann. Es wird in der Centrifuge aus einer Lösung auf chemischem oder elektrolytischem Wege schwammiges Blei auf die durch Bleiblech gebildete Wandung des Centrifugentroges niedergeschlagen. Durch Veränderung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Centrifuge hat man es hierbei in der Hand, die Ablagerung mehr oder weniger fest werden zu lassen. Zweckmässig lässt man die Dichtigkeit der Platte sich von innen nach aussen allmählich ändern, indem der Centrifugengang verlangsamt bez. beschleunigt wird.

Nach dem Zusatzpat. 110 956 wird dieses Verfahren dahin erweitert, dass überhaupt die elektrochemische Behandlung der Platten unter Anwendung des Centrifugirens erfolgt, ohne dass eine bestimmte Stromrichtung vorgeschrieben wird, denn es ist für die Bildung von schwammigem Blei oder dgl. vortheilhaft, die herzustellende Platte zeitweise oder dauernd als Anode zu nehmen.

Elektrolytische Ausfällung vom Blei aus Lösungen. Nach L. Glaser (Z. Elektr. 1900, 365) lässt sich bei Verwendung von Bleinitrat und Bleiacetat das Blei in fester Form an der Kathode abscheiden. Die Schwammbildung ist analog den Verhältnissen bei der Zinkelektrolyse in dem Abscheiden schwer löslicher, basischer Salze an der Kathode zu suchen, welche die gleichmässige Krystallisation hindern. Alle Zusätze, die die basischen Salze zu lösen oder $Pb(OH)_2$ zu reduciren vermögen, verhindern die Schwammbildung. In alkalischer Lösung tritt Schwammbildung ein, wenn neben den in äusserst geringer Anzahl vorhandenen Bleikationen Wasserstoff mit abgeschieden wird, der entweder primär oder secundär sich entwickeln kann. (Secundäre Schwammbildung.) Ein Zusatz von Hydroxyl-Ionen bedingt eine Verminderung

der Bleikationen. Es gelingt ebenfalls, aus alkalischen Lösungen Blei in fester Form abzuscheiden.

Elektrolyse geschmolzener Salze. Nach R. Lorenz (Z. anorg. 1900, 97) ergaben Messungen der Stromausbeute bei Bleichlorid bei 2,6 Amp. und 35 mm Elektrodenabstand:

Temperatur	Ausbeute
540	96,3 Proc.
600	92,9
700	87,6
800	65,9
900	38,0
956	0,0

Bei der Siedetemperatur des Elektrolyten ist die Stromausbeute Null, die Schmelze verhält sich wie ein metallischer Leiter. Mit der Elektrodenentfernung nimmt die Depolarisation ab, ebenso mit der Stromdichte.

Analyse der Blei- und Zinnerze. H. Mennicke (Z. öffentl. 1900, 190).

Zur Bestimmung des Bleigehaltes in den Wäscheabgängen empfiehlt Langer (Chemzg. 1900, 946) das Hampe'sche Verfahren als zuverlässig. Etwa 5 g der sehr fein geriebenen und bei 100° getrockneten Probe werden mit Königswasser gekocht und schliesslich auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Die trockene Masse nimmt man mit Salzsäure auf und bringt sie nochmals auf dem Wasserbade zur Trockne, um etwa gebildetes schwefelsaures Blei wieder in Chlorblei überzuführen. Dann wird die trockene Masse mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, Wasser hinzugegeben, aufgekocht und filtrirt. Den Rückstand kocht man noch mehrfach mit Wasser auf, bringt ihn schliesslich auf das Filter und wäscht ihn mit heissem Wasser aus. Im Rückstand ist keine Spur Blei mehr nachzuweisen. Die so erhaltene salzsaure Lösung, in der sich alles Blei befindet, wird mit Ammoniak eben übersättigt und dann gleich wieder mit Salpetersäure angesäuert. In diese salpetersaure Bleilösung leitet man Schwefelwasserstoff ein; der Niederschlag der Schwefelmetalle wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und etwaiges Arsen und Antimon durch Schwefelkalium ausgezogen. Den bleibenden Rückstand von Schwefelblei und Schwefelkupfer sammt Filterasche kocht man in einer Porzellanschale mit Salpetersäure und Schwefelsäure so lange, bis alle Salpetersäure verjagt ist und längere Zeit Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit kaltem Wasser, kocht auf und filtrirt nach dem Erkalten das Bleisulfat ab, trocknet, glüht und wägt es unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln. Aus dem so erhaltenen $PbSO_4$ ist dann das Blei zu berechnen.

Zur Bleibestimmung auf trockenem Wege empfiehlt J. Flath (Chemzg. 1900, 263) eine Flussmischung von 70 Proc. calc. Soda, 28 Proc. calc. Borax und 2 Proc. Weinstein sowohl für basische,

als auch für saure Bleierze und Bleirückstände. Man braucht somit für den am häufigsten von allen Bleierzen vorkommenden Bleiglanz, sowie auch für oxydische Erze und Bleirückstände keine verschiedene Zusammensetzungen der Flussmittel anzuwenden.

Silber.

Silberverluste beim Verhütten von Silbererzen. Nach M. W. Iles (Eng. Min. 68, Nr. 11) wächst mit zunehmendem Zinkgehalt der Erze die Gefahr einer unvollständigen Trennung von Stein und Schlacke, und zwar wirkt der steigende Zinkgehalt um so ungünstiger, je mehr Zink den Hochöfen in Sulfatform zugeführt wird, weil das Zink dann, anstatt verschlackt zu werden, zu Schwefelzink reducirt wird und in den Stein übergeht. Dadurch entsteht ein specifisch leichter Stein, der sich von der mit steigendem Zinkgehalt specifisch schwer und zähflüssig werdenden Schlacke schlecht trennt und theilweise in Form von dünnen Häutchen und tropfenartigen Einschlüssen mit der Schlacke weggeht. Die Folge davon sind grosse Metallverluste. Hiergegen wird empfohlen: Verminderung der beim Erzschmelzen fallenden Steinmengen durch möglichst sorgfältige Abröstung und Anwendung der Sinterröstung, welche das Blei und Zink am besten in die Oxydform überführt, so dass ersteres leicht reducirt, letzteres leicht verschlackt wird. Hiermit ist gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, das specifische Gewicht des Steines im Gegensatz zu dem der Schlacke zu erhöhen. — Ferner die Einführung reichlicher Bleimengen in die Beschickung, wodurch der Silbergehalt des erzeugten Steines gleichsam ausgewaschen wird, was wesentlich zur Verminderung der Silberverluste beiträgt.

Darstellung von Silber aus Halogensilber. Nach R. Escales (D. R. P. Nr. 115014) reagirt Aluminium in fein vertheilter Form sehr leicht mit trockenem Chlorsilber unter Bildung von metallischem Silber und Aluminiumchlorid:

$$3AgCl + Al = 3Ag + AlCl_3.$$

Es genügt, ein Gemisch von Chlorsilber mit Aluminiumfeilspänen (Aluminiumgries oder besser Aluminiumpulver, sogen. Aluminiumbronze) zu erhitzen, worauf die Umsetzung erfolgt. Arbeitet man genau mit den äquivalenten Mengen, so tritt die Reaction mit explosionsartiger Heftigkeit ein; daher ist es zweckmässig, zur Verdünnung und Abschwächung der Reaction Aluminiumpulver im Ueberschuss oder eine andere neutrale Substanz zuzusetzen. Da das Aluminiumchlorid eine fast doppelt so grosse Wärmetönung hat als das Chlorsilber (dieselbe verhält sich für ein Chloratom wie 53,9 : 22), so ist der Process ein starker exothermischer, so dass nach Einleiten der Reaction durch Energiezufuhr in der zweckmässigsten Form keine oder nur geringe äussere Wärmezuleitung mehr nöthig ist. Das sich bildende Aluminiumchlorid sublimirt ab und bildet ein werthvolles Nebenproduct, während

metallisches Silber zurückbleibt, das von etwa noch anhaftendem überschüssigen Aluminium oder Neutralsubstanzen durch Behandlung mit Lösungsmitteln leicht getrennt werden kann. Oder aber man reinigt das durch Reduction erhaltene, noch mit Aluminium und dgl. verunreinigte Silber durch Feinbrennen, indem man das Gemenge der Einwirkung des Sauerstoffs (in Form freien Sauerstoffs oder sauerstoffabgebender Substanzen) unterwirft, u. U. auch unter Zusatz von Flussmitteln bez. Zusätzen, welche die Verschlackung befördern. Das Aluminium geht dann als Thonerde in die Schlacke. Die grosse Verbrennungswärme des Aluminiums ist der Bildung von geschmolzenem Silbermetall aus dem bei der Reduction erhaltenen pulver- und griesförmigen Silber förderlich.

Zum Versilbern von Eisen und Eisenlegirungen, insbesondere Ferronickel, Nickelstahl und dgl. werden nach Société anonyme „Le Ferro-Nickel“ (D. R. P. Nr. 107 248) die Gegenstände zunächst nach sorgfältiger Reinigung mit einer Lösung von Quecksilberchlorid behandelt, dann mit einer Lösung von Natriumbicarbonat gewaschen. Dann bleiben sie einige Stunden in einer Lösung von Silbernitrat, worauf sie nach raschem Durchziehen durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd auf elektrolytischem Wege versilbert werden.

Zum Plattiren von Stahlblechen mit Silber wird nach E. Martin (D. R. P. Nr. 106 452) auf einer Stahlplatte zunächst ein Kupferniederschlag erzeugt, der gegebenen Falls durch Anpressen eines dünnen und gereinigten Kupferbleches noch verstärkt und auch mit einem dünnen galvanischen Ueberzuge aus Zink oder Zinn überzogen werden kann. Auf die Kupferschicht wird eine Silberschicht durch Auflegen eines Bleches oder durch Aufgiessen erzeugt. Das Ganze wird schliesslich rothglühend einem starken Drucke ausgesetzt oder in diesem Zustande zu dünnen Blechen ausgewalzt.

Zur Herstellung von Blattedelmetallen erzeugt man nach L. W. Gans (D. R. P. Nr. 106 519) auf einer Glas-, Porzellan-, Steingut- oder Metallplatte einen dünnen Ueberzug eines Metalloxydlüsters oder eines leicht löslichen Flusses, z. B. eines Phosphates, Borosilicates und dgl., indem man die entsprechenden Präparate aufträgt und einbrennt. Auf die so hergestellte dünne Schicht trägt man ein Glanzmetallpräparat in irgend einem Decorationsmuster auf und brennt es ein. Bei Anwendung von oxydirbaren Metallen, wie Osmium, brennt man mit reducirendem Feuer oder in einer reducirenden oder indifferenten Gasatmosphäre. Die erhaltene Edelmetallschicht kann durch Bestreichen mit Collodiumlösung, Guttapercha- oder Lacklösung mit einem dünnen Häutchen überzogen werden. Durch Eintauchen in verdünnte warme oder kalte Säure ätzt man sodann die aus dem Lüster bez. dem Borosilicat-, Phosphat- u. dgl. Fluss bestehende Unterlage weg, worauf man das erzeugte Blattmetall zusammen mit dem Collodium- und dgl. Ueberzug abheben kann.

Zur zollamtlichen Prüfung von Metallwaaren auf Versilberung empfiehlt A. Munkert (Z. angew. 1900, 810) ein Säuregemisch, bestehend aus Schwefelsäure und sehr wenig Salpetersäure. Man setzt zu 10 cc concentrirter reiner Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) etwa 5 Tropfen reiner chlorfreier concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,40). Den zu prüfenden Gegenstand spült man zunächst mit etwas Alkohol und Aether oder Chloroform ab, um den meist vorhandenen Lacküberzug zu entfernen. Hat man kleine Metallwaaren als Häkchen, Oesen, Knöpfchen, Kettenglieder u. dgl. zu prüfen, so übergiesst man ein oder zwei Stücke derselben in einem trockenen Proberöhrchen mit so viel der obigen Schwefelsäure-Salpetersäuremischung, dass der Gegenstand von der Flüssigkeit eben bedeckt ist. Die Silberschicht wird von der Säure schon in der Kälte ziemlich schnell aufgelöst und nach ganz kurzer Zeit kommt die Farbe der Unterlage zum Vorschein. Man giesst nun die Flüssigkeit von dem Gegenstand sofort vorsichtig ab, verdünnt die Säure mit etwa dem doppelten Volumen Wasser und setzt zu der klaren Flüssigkeit ein oder zwei Tropfen einer sehr verdünnten Salzsäure (etwa 1 Vol. concentrirte Salzsäure auf 10 Vol. Wasser). Die vorhandene Schwefelsäure scheint auf die Empfindlichkeit der Silberreaction nicht nachtheilig zu wirken und lässt die Intensität der Trübung einen Rückschluss auf die Stärke der Silberschicht zu.

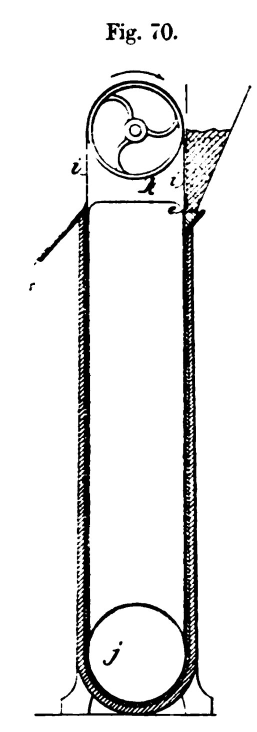
Gold.

Goldbergbau am Rondny bei Wlaschim in Böhmen bespricht Götting (Berghzg. 1900, 283), — C. T. Nissen (das. S. 121) das Goldvorkommen und die Goldgewinnung bei Katschkar im südlichen Ural. — Goldbergbau in China (das. S. 480), — Klondyke-Goldfelder (Oesterr. Bergh. 1900, 394). — Goldquarzschlämmen im Gebiete von Katschkar im südlichen Ural untersuchte W. Mietzschke (Berghzg. 1900, 464).

Amalgamirvorrichtungen. Nach L. Lagarrigue (D. R. P. Nr. 115 013) laufen endlose Bänder über paarweise über einander angeordnete Rollen und ziehen den an den in Bewegung befindlichen Flächen anhaftenden Erzsand durch das Quecksilber, wobei durch den entstehenden steigenden Druck die Amalgamation wirksam durchgeführt wird, während der Sand erst dann von den Flächen abgeht, sobald diese wieder über den Spiegel des Quecksilberbades treten. Die Vorrichtung (Fig. 70 S. 184) besteht aus einem Band *i*, welches zwischen zwei Rollen *j* und *k* gespannt wird. Die eingetauchte Rolle *j* kann einen so kleinen Durchmesser haben, als es die Beschaffenheit des Bandes zulässt; es empfiehlt sich, dieses Band aus blankem Stahl herzustellen, weil das Quecksilber unter dem Druck in Stoffe, wie Leder, Kautschuk, Gewebe, Papier u. dgl. eindringen würde und das in die Poren eingedrungene Quecksilber, sowie das Band über die obere Rolle *k* läuft, plötzlich und kräftig herausgeschleudert würde.

Bei der Vorrichtung zum Amalgamiren von Goldschlamm oder edelmetallhaltigen Erzen von A. Bargigli (D. R. P. Nr. 111 951) wird das zu verarbeitende Erz in Form von Pulver oder Schlamm in einen mit Quecksilber gefüllten, cylindrischen Behälter von unten eingeführt, in dessen Innerm ein durch über einander liegende Platten gebildeter cylindrischer Körper sich dreht. Die den cylindrischen Körper bildenden Platten sind auf ihrer Oberseite mit glatten concentrischen Rippen und auf ihrer Unterseite mit gekerbten concentrischen Rippen, sowie mit segmentförmigen Durchlochungen zwischen den Rippen für den Durchgang des Schlammes ausgerüstet, so dass durch die Drehbewegung des cylindrischen Körpers der Schlamm bei seinem Hochsteigen in dem Quecksilber innig mit diesem gemischt wird und die einzelnen Theilchen des Schlammes zwischen den eingekerbten Unterflächen der gerippten Platten mit dem Quecksilber verrieben werden, während das entstandene Amalgam auf den glatten Flächen der auf der Oberseite der Platten befindlichen Rippen ohne Hinderniss nach dem Boden des Behälters herniedergleitet.

Fig. 70.



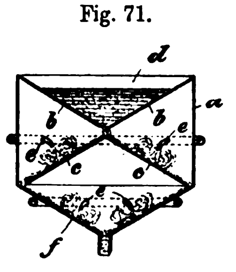
Das D. R. P. Nr. 111 952 desselben betrifft eine Vorrichtung zum Amalgamiren von Goldschlamm oder edelmetallhaltigen Erzen, bei welcher das zu verarbeitende Erz in Form von Pulver oder Schlamm in einen mit Quecksilber gefüllten Behälter von unten eingeführt wird; sie ist gekennzeichnet durch einen den unteren Theil des Behälters umgebenden ringförmigen Kanal mit radialen Verbindungskanälen nach dem Innern des Behälters hin, durch welche der zu verarbeitende Schlamm unter eine im Innern des Behälters angeordnete durchlochte Vertheilungsplatte geführt wird.

Verfahren zur Gewinnung von Amalgam aus edlen Erzen von F. B. Aspinall und E. Ch. Ekstromer (D. R. P. Nr. 112 184) besteht darin, dass das trockene, fein gepulverte Erz in bekannter Weise mit Quecksilberdampf behandelt, dann einem Sammler, um die Amalgamkügelchen zusammenzuschweissen, und zuletzt einem Windsichter zugeführt wird, um den Mineralstaub vom Amalgam zu trennen.

Der Amalgamator von A. Byrd (D. R. P. Nr. 110 344) arbeitet mit Quecksilberdampf. Der Amalgamator besitzt einen oberen trichterförmigen Einlauf *d* (Fig. 71) für die Trübe. Unterhalb desselben ist ein kegelförmiger Boden *c* aus amalgamirtem Kupfer angeordnet.

Dieser Boden reicht nicht vollständig an die Wandung des Amalgamators heran. Unter dem kegelförmigen Boden *c* befindet sich wiederum ein trichterförmiger Boden *f*, welcher wie der kegelförmige Boden *c* aus amalgamirtem Kupfer hergestellt ist. Die Quecksilbergase gelangen durch Düsen *e* in die Räume oberhalb und unterhalb des Bodens *c*. Der Zufluss der Trübe ist derart bemessen, dass dieselbe im Einlaufbehälter *d* stets so hoch steht, dass durch sie ein Austritt der durch die Düsen *e* eingeführten Quecksilbergase verhindert wird.

Fig. 71.



Die Amalgamirvorrichtung von A. Lavoix (D. R. P. Nr. 106 046) besteht aus zwei senkrechten, conaxialen Cylindern, welche zwischen sich einen Ringraum bilden, der beim Arbeiten mit Quecksilber gefüllt ist, und in welchem der Amalgamirungsprocess vor sich geht.

Goldgewinnung aus goldhaltigen Pyriten geschieht nach Th. G. Dawey (Eng. Min. 70, 100) durch Amalgamation.

Amalgamator „Aurex-Sluice". T. M. Chatow und C. Whitehead (Eng. Min. 69, 138) wollen die amalgamirten Kupferplatten durch Elektricität blank erhalten.

Auflockerung von Erz durch Abschrecken in Wasser. Nach K. Miller Ore Reduction Syndicate (D. R. P. Nr. 115 124) wird dem Wasserbade 1,5 bis 5 Proc. Wasserstoffsuperoxyd, Natriumdioxyd, Kaliumpermanganat oder ein ähnlicher, leicht Sauerstoff abgebender Stoff zugesetzt. Wird hierauf das Erz in glühendem Zustand eingebracht, so findet sofort eine sehr lebhafte Entwickelung von Sauerstoff statt, die sich durch Aufwallen der Flüssigkeit bemerkbar macht, da Superoxyde in wässeriger Lösung sich bei Zufuhr von Wärme rasch auf Oxyde unter Abgabe von Sauerstoff reduciren. Das entwickelte Gas dringt in die beim Abschrecken entstehenden Risse im Erz ein, erweitert sie und verhindert dabei zugleich die Bildung einer Kruste auf dem Erz, eine Erscheinung, die bei der Verwendung von reinem Wasser häufig bemerkt worden ist. Der Sauerstoff wird indess meistens zu schnell aus dem Wasserbad entweichen, als dass er jene Wirkung in ausreichender Weise ausüben könnte. Daher werden dem Wasserbade vor der Einbringung der Sauerstoff abgebenden Chemikalien Stoffe zugesetzt, die seinen Flüchtigkeitsgrad herabmindern. Als solche eignen sich Soda und Aetznatron, letzteres insbesondere, wenn es sich um die Auflockerung von Golderzen handelt, die zur Gewinnung des Goldes einem Amalgamationsprocess unterworfen werden. Die Menge des Zusatzes von Alkalien oder Alkalisalzen zur Flüssigkeit ist so zu bemessen, dass die Dichte derselben etwa 15° B. beträgt.

Das Aufschliessen von goldhaltigen Erzen geschieht nach F. W. Martino und F. Stubbs (D. R. P. Nr. 109 455) mittels Calciumcarbid. Wenn die Edelmetalle verbunden sind mit Metalloiden

oder innig eingelagert in Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Silicium, Fluor u. dgl. oder den unedeln Metallen, wie Arsen und Antimon, so wird das Erz fein zerkleinert und innig in trockenem Zustande mit Calciumcarbid gemengt. Die Mischung wird dann angefeuchtet, so dass Acetylen unter gleichzeitiger Erhitzung erzeugt wird. Bei der Entwickelung des Acetylens werden Hydrate der Metalloide oder Halbmetalle erzeugt, während das Edelmetall in freiem Zustande zurückbleibt. Das freigewordene Edelmetall kann dann in einer passenden Weise behandelt werden, mit Vortheil so, dass das gröbere Metall durch Waschung entfernt wird, und die feineren Antheile in einer Cyanidlösung aufgelöst werden, welche dann der Einwirkung von Acetylen unterworfen werden. Die Behandlung des fein vertheilten Erzes mit Calciumcarbid ist auch anwendbar bei Kieselsäure oder Quarz enthaltenden Erzen oder Abfalltheilchen, bei denen kleine Partikel des Erzmetalles in eine Hülle von Silicat eingeschlossen sind. Der Ueberzug wird durch die Einwirkung des Carbids aufgeschlossen, in dem das Gold so frei hinterbleibt, dass es durch irgend ein erwünschtes Lösungsmittel aufgenommen werden kann. — Wenn z. B. trockenes Calciumcarbid mit Tellurgold gemischt und die Mischung dann mit Wasser angefeuchtet wird, wird das Tellurgold zerlegt in Gold und Tellurwasserstoff, welche Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt ist:

$$3Au_2Te + CaC_2 + 4H_2O = Au_6 + 2TeH_2 + CaTeO_3 + H_2O + C_2H_2.$$

Verarbeitung goldhaltiger Erze. Nach J. Diether und M. Merz (D. R. P. Nr. 113 145) wird das Erz mit einem Zusatz von Alkalisulfid und Schwefel oder auch von Natriumsulfat und Kohle in der bekannten Weise unter Luftabschluss bis zu heller Rothglut bis zur Sinterung so schnell wie möglich erhitzt. Die anzuwendende Temperatur ist abhängig von der Natur des zu behandelnden Erzes; so liegt sie z. B. für Erze mit grossem Antimongehalt niedriger als für Erze mit geringem Antimongehalt. Jedenfalls aber genügt eine Erhitzung bis auf helle Rothglut, welche aber nicht so weit gesteigert werden darf, dass eine Verschlackung der Masse eintritt. — Die Dauer des Erhitzens ist gleichfalls von der Art des zu behandelnden Erzes abhängig. Für einen Gehalt von 5 Proc. Arsen ist eine längere Erhitzungsdauer erforderlich als für einen Gehalt von 0,5 Proc. Arsen. In jedem Falle genügt für sämmtliche rebellische Golderze eine Erhitzungsdauer von etwa 2 Stunden bis zu heller Rothglut. — Sofort nach der Beendigung des Glühens wird die ganze erhitzte Masse in eine dem zwei- bis dreifachen Gewicht des angewendeten Erzes entsprechende Menge kalten Wassers eingeworfen. In Folge der plötzlichen Abkühlung tritt zunächst eine weitgehende mechanische Zerstörung ein. Das taube Gestein setzt sich zu Boden, während die löslichen Bestandtheile der Masse in Lösung gehen. Es bildet sich dabei eine dunkle tintenähnliche Flüssigkeit, in welcher sich neben den gelösten Sulfosalzen von Arsen, Antimon und Tellur noch Gold und Schwefeleisen in colloidaler Lösung befinden. Ein Theil des vorhandenen Schwefeleisens ist nicht colloidal gelöst,

sondern in sehr feiner Vertheilung in der Lösung suspendirt. Dieses setzt sich aber nach einigen Stunden als dunkler Schlamm ab. — Die Gegenwart des Schwefeleisens ist für das Gelingen des Verfahrens insofern nothwendig, als es gleichzeitig mit dem Golde ausgefällt wird, das letztere dabei umhüllt und so dessen Gewinnung ganz bedeutend erleichtert. Die über dem tauben Gestein stehende Lösung kann entweder abgegossen werden oder aber man kann die folgende Operation auch vornehmen, ohne dies gethan zu haben. Falls man aber die Lösung abdecantirt, ist es nothwendig, das fein suspendirte Schwefeleisen nach Möglichkeit in derselben zu belassen. Um nun die Scheidung des Goldes von den schädlichen Elementen zu bewirken, rührt man in die goldhaltige Lösung Schwefel ein, so lange, bis die Lösung damit gesättigt ist und eine gelbliche Farbe zeigt. Bei dieser Operation des Einrührens kann schon Abscheidung des colloidal gelösten Goldes zusammen mit dem Schwefel stattfinden. Dieselbe geschieht in der Weise, dass ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen und Gold zu Boden sinkt, während die darüber stehende Flüssigkeit sich völlig klärt. — Sollte die Fällung jedoch nicht sofort eintreten, so genügt eine mässige Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser, um die Trennung des Goldes von den schädlichen Elementen mit Sicherheit in der oben geschilderten Weise zu erreichen. — Dabei erfolgt eine Abscheidung des Goldes zusammen mit dem Schwefeleisen in fester greifbarer Form, während die Sulfosalze von Arsen, Antimon und Tellur gelöst bleiben. In Folge dessen kann man nunmehr das Gold zusammen mit dem Schwefeleisen durch Filtriren von der Lösung und damit also von den schädlichen Elementen trennen. — An Stelle des Schwefels in dem zuerst beschriebenen Verfahren kann man auch Schwefelwasserstoff oder hoch geschwefelte Sulfide der Alkalien und Erdalkalien, so weit sie löslich sind und so die Masse des Niederschlages nicht zu sehr vergrössern, anwenden. — Nachdem das Gold von der Lösung der Sulfosalze getrennt ist, kann es in reinem Zustande bez. in einer leicht weiter zu verarbeitenden Form nach den bekannten Extractionsmethoden gewonnen werden. Das angewendete Erz hatte z. B. die Zusammensetzung:

Kieselsäure	40,5 Proc.
Eisen	10,2
Schwefel	12,5
Arsen	1,8
Antimon	0,5
Thonerde	11,1
Kalk	9,8
Magnesia	3,7
Kohlensäure	8,9
Gold	0,012
Silber	0,008
Kupfer	0,10
Alkalien	0,88

Es wurden 20 k des Erzes 1 Stunde bei heller Rothglut unter Abschluss der Luft in einer Muffel erhitzt unter Zusatz von 3 k Natrium-

sulfat und 4 k Kohle. Die Masse wurde herausgenommen und in etwa 40 *l* kaltes Wasser hineingeworfen. Nachdem möglichst vollständige Lösung eingetreten war, wurde so lange in die Massenlauge Schwefel eingerührt, bis sich derselbe nicht mehr auflöste. Dann wurde etwas mit Wasser verdünnt (auf etwa 60 *l*) und hierauf wurde das ausfallende Gemenge von Schwefeleisen und Gold von der obenstehenden gelben Lösung abfiltrirt. Nach dem Auswaschen wurde die goldhaltige Substanz dem üblichen Extractionsprocess mit KCN unterworfen, wobei schliesslich 2,20 g Gold erhalten wurde.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 113 711 überlässt man, nachdem die Erze sulfirend erhitzt und in wenig Wasser abgeschreckt sind, die entstandene Lösung sich selbst, bis das Gelatiniren eintritt (24 bis 36 Stunden). Sodann bringt man die gelatinöse Masse in eine Filterpresse, presst die Sulfosalzlösung aus und gewinnt so ein Gemisch von Schwefeleisen und Gold, aus dem das letztere Metall nach den bekannten Extractionsmethoden leicht gewonnen werden kann. Bemerkenswerth ist bei diesem Verfahren noch, dass man das Eintreten des Gelatinirens wesentlich dadurch beschleunigen kann, dass man eine geringe Schwefelmenge in die Massenlauge einrührt. Z. B. wurden 20 k Erz von der Zusammensetzung:

Kieselsäure	0,30 Proc.
Eisen	42,40
Schwefel	47,30
Eisenoxydul	1,50
Arsen	2,10
Thonerde	2,20
Manganoxydul	0,30
Kohlensäure	2,70
Kalk	0,50
Magnesia	0,60
Gold	0,004
Silber	0,001
Verlust	0,10

unter Zusatz von 1,6 k Natriumsulfat und 2,4 k Kohle in einer Muffel $1^1/_2$ Stunden lang auf helle Rothglut erhitzt. Die Masse wurde in 20 *l* Wasser abgeschreckt und dann überliess man die Lösung sich selbst, bis nach etwa 3 Stunden ein Gelatiniren eintrat, wobei sich das colloidal gelöste Gold sowie das Schwefeleisen in fester Form abschied. Die ganze Masse wurde auf eine Filterpresse gebracht und die klare gelbe Sulfosalzlösung vollkommen ausgepresst. Das zurückbleibende Gemisch, welches das Gold enthält, wurde nach Röstung der Extraction mit Cyankalium unterworfen und es ergaben sich schliesslich 0,728 g Gold.

Fällung von Gold aus Cyanidlösungen. Nach Martino und Stubbs (D. R. P. Nr. 108 323) wird Acetylen durch eine Cyanidlösung geleitet, in der das Edelmetall, beispielsweise Gold, enthalten ist, oder Calciumcarbid kann der Flüssigkeit zugeführt werden, wodurch Acetylen entwickelt wird; in jedem Falle wird das Gold ausgeschieden. Wenn Acetylen durch die Cyanidlösung geleitet wird, kann man seine

Wirkung dadurch erhöhen, dass man gleichzeitig atmosphärische Luft durch die Flüssigkeit leitet. — Wenn die Lösung alkalisch ist:

$$2AuKC_2N_2 + C_2H_2 + H_2O = (Au_2OC_2H_2 + 2KCN + 2HCN) = Au_2 + C_2H_2 + 2KCN + 2CN + H_2O$$

ist die Abscheidung des Goldes eine langsame, veranlasst durch die Thatsache, dass das freie Alkali (KHO) durch die gebildete Blausäure gesättigt sein muss, bevor die Abscheidung des metallischen Goldes eintreten kann. — Wenn die Lösung sauer ist, ist die Gleichung dieselbe, weil aber das freie Alkali schon neutralisirt worden ist, sowohl durch Verunreinigungen des Erzes als auch durch das nachträgliche Hinzufügen einer Säure, geht die Fällung des metallischen Goldes viel schneller vor sich, als es in alkalischer Lösung der Fall ist. Beim Hinzufügen von Calciumcarbid zu der Lösung von $AuKC_2N_2$ löst das gebildete Calciumoxyd zusammen mit dem nascirenden Acetylen sofort das Doppelcyanid von Gold und Kalium nach der oben angeführten Gleichung, und das Gold wird gleichzeitig mit unauflöslichem Calciumoxyd gemischt gefällt.

Kosten der Cyanidlaugerei in Utah bespricht W. Magenau (Eng. Min. 70, 70). Darnach betragen auf einem Werk Einzelkosten für 1 t Erz Arbeit 51,6 Pfg., Probiren 7,6 Pfg., Cyankalium 60 Pfg., Zink 8,8 Pfg., Wegschaffen der Tailings 40 Pfg., Kalk 0,8 Pfg., Kohle 20 Pfg., Oel, Reparatur und dgl. 11,6 Pfg., somit auf die Tonne 2,04 Mk. Es werden auf 1 t Erz 0,24 k Cyankalium und 0,12 k Zink verbraucht, was für 30 g gewonnenes Gold etwa 825 g Zink ausmacht.

Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik während des Krieges wird besprochen (Berghzg. 1900, 109 u. 367).

Die Cyanidanlage der Atacama Mineral Comp. zu Taltal in Chile enthält nach S. H. Loram (Trans. Amer. California Meet.; Berghzg. 1900, 596) 6 Laugegefässe, welche aus Kippwagen beladen werden. Der Inhalt jedes Wagens wird vor dem Entleeren gewogen und Kalk (etwa 2 k für 1 t) zugesetzt. Zu einer Laugegefässfüllung von 45 t lässt man 10 t Lösung fliessen, welche 0,05 Proc. Aetznatron und 0,01 Proc. Kaliumcyanid enthält, während etwa 12 Stunden das Haufwerk durchdringt und in die Zinkbehälter fliesst. Dann geschieht eine etwa vierstündige Laugung mit 20 t einer stärkeren Lösung (mit 3 Proc. Cyankalium), und hierauf wäscht man mit 10 t einer schwächeren Lösung (mit 0,1 Proc. Cyankalium), zuletzt mit 5 t Wasser, welches 0,01 Proc. Cyankalium enthält, nach. Es sind drei Zink enthaltende Behälter. Jeder enthält 30 k Zink und wird in der Minute von etwa 15 *l* Goldlösung durchströmt. Die Lösung enthält 0,28, von der stärkeren 0,8 und von der schwächeren 0,25 Th. Gold auf 100 000 Th., sämmtliche Lösungen durchschnittlich 0,1 Th. auf 100 000. Die Zinkbehälter werden alle 10 Tage auf gewöhnlichem Wege ausgewaschen, die Schlämme gelangen in einen Sumpf, aus welchem sie in Zwillichsäcke gepumpt werden, bedeckt mit dickem Zwillich, um der Pressung zu widerstehen. Die ausgepresste Flüssigkeit geht in den Behälter für die

ätzende Flüssigkeit zurück. Die etwa 29 Proc. Quecksilber enthaltenden Schlämme werden in Retorten erhitzt, der Rückstand mit Borax, doppeltkohlensaurem Natron und einer geringen Menge Sand, welcher den Einfluss auf den Graphittiegel abschwächt, geschmolzen, wo dann die in Barrenform gegossene Legirung durchschnittlich 19 Proc. Gold, 21 Proc. Silber, 59 Proc. Kupfer und 1 Proc. Zink enthält.

Cyanidverfahren bewährt sich nach J. Park auch in Neu-Seeland (Trans. Amer. California Meet. 1899).

Extractionsanlage für Golderze nach dem Cyanidverfahren in betriebsfähigem Maassstabe hatten Siemens & Halske in Gemeinschaft mit der Rand Central Reduction Comp. in Paris ausgestellt. Das von Werner Siemens 1887 ausgearbeitete Verfahren ist zuerst in Transsylvanien und in Sibirien versucht und später (1893) in Transvaal eingeführt. Bekanntlich schliesst sich die Cyanidlaugerei in fast allen Fällen der Amalgamation an, da sich durch diese Arbeit der Theil des Goldes leicht gewinnen lässt, welcher der Cyanidlaugerei entgehen würde, nämlich die gröberen Goldkörner, während andererseits der Cyanidprocess wieder den Amalgamprocess dadurch ergänzt, dass er das der Amalgamation entgehende feinst vertheilte Gold am schnellsten und sichersten in Lösung bringt. — Auf der Ausstellungsanlage wurden afrikanische Golderze in Steinbrechern vorgebrochen, gesiebt, gepocht, über eine Amalgamirrinne (amalgamirte Kupferblechplatte) geschickt und auf einem Stossherde mit endlosem, ansteigend sich bewegendem Herdbande zuerst von Pyriten und gröberem Sande befreit. Die ablaufende Trübe schöpfte man in einen hochstehenden Bottich, in dessen Boden die feineren Sande liegen blieben und dadurch von den Schlämmen befreit wurden, dass man die die Schlämme noch suspendirt enthaltende Trübe stets über dem Niveau des unten sich ablagernden Sandes abfliessen liess, indem man durch Einsetzen von Brettern in die Nuthen der in den Scheidungsbottich einspringenden Wände eines Ueberlaufes letzteren höher und höher baute. Man erhält auf diese Weise 1. „Concentrates", bestehend aus Pyriten und gröberen Sanden; 2. „Tailings", bestehend aus feineren Sanden; 3. „Slimes", bestehend aus Thonschlamm und feinerem Sande. — Die beiden ersteren laugt man in Filterbottichen aus, während man aus den Slimes, nachdem sie mit den Lösungsmitteln verrührt sind, die Goldlösung von dem Schlamme durch Abgiessen trennt. — Zur Laugerei dienen Lösungen mit 0,01 bis 0,1 Proc. Cyankalium. Die grobkörnigsten und pyritischen Concentrate brauchen bei Verwendung von 0,05 bis 0,1proc. Cyankaliumlösungen 2 bis 3 Wochen, die Tailings 5 bis 7 Tage, die Slimes dagegen mit einer nur 0,01proc. Cyanidlauge nur 4 bis 5 Stunden bis zur Lösung des Goldes. Man stellt die Bottiche bei Neuanlagen aus Flusseisenblechen her. Die Grösse wählt man so, dass einer derselben die Durchsetzmenge eines Tages fasst. Für 1 t Tailings braucht man etwa 0,766 cbm. Die Filterbottiche erhalten einen auf den Boden gelegten Einsatz von Holzgitterwerk, welches mit Kokosmatten bedeckt wird. — Als Anoden

dienen Eisenblechplatten *a* (Fig. 72), als Kathoden Bleistreifen, welche in drei Reihen auf Halter *D* gehängt und lockenartig aufgerollt werden, um eine möglichst grosse, wirksame Fläche darzubieten. Die in Fig. 72 im Längsschnitt, in Fig. 73 in Ansicht von oben dargestellten Elektrosir-

Fig. 72.

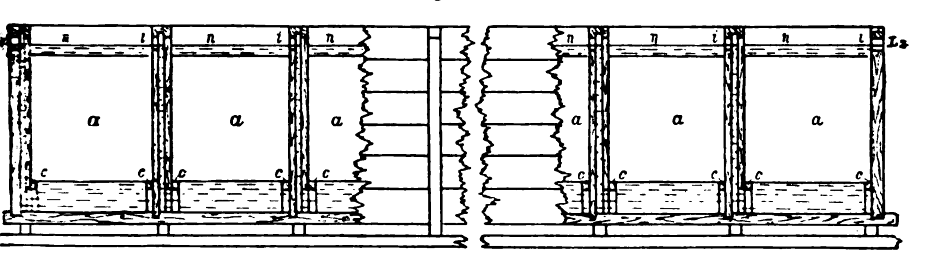


Fig. 73.

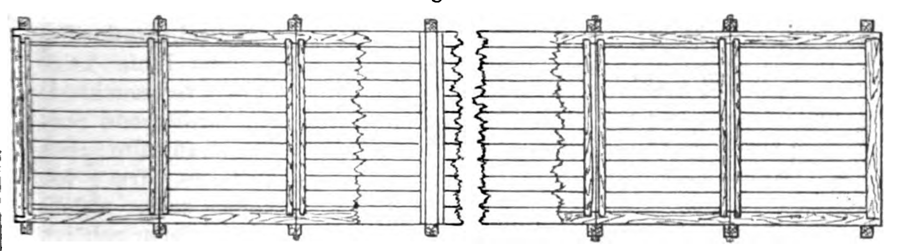
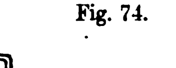
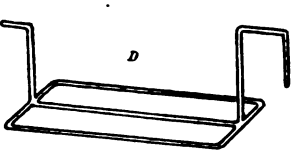


Fig. 74.

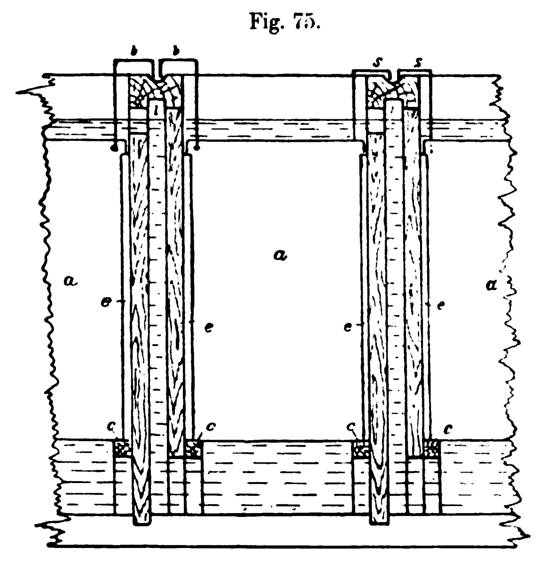




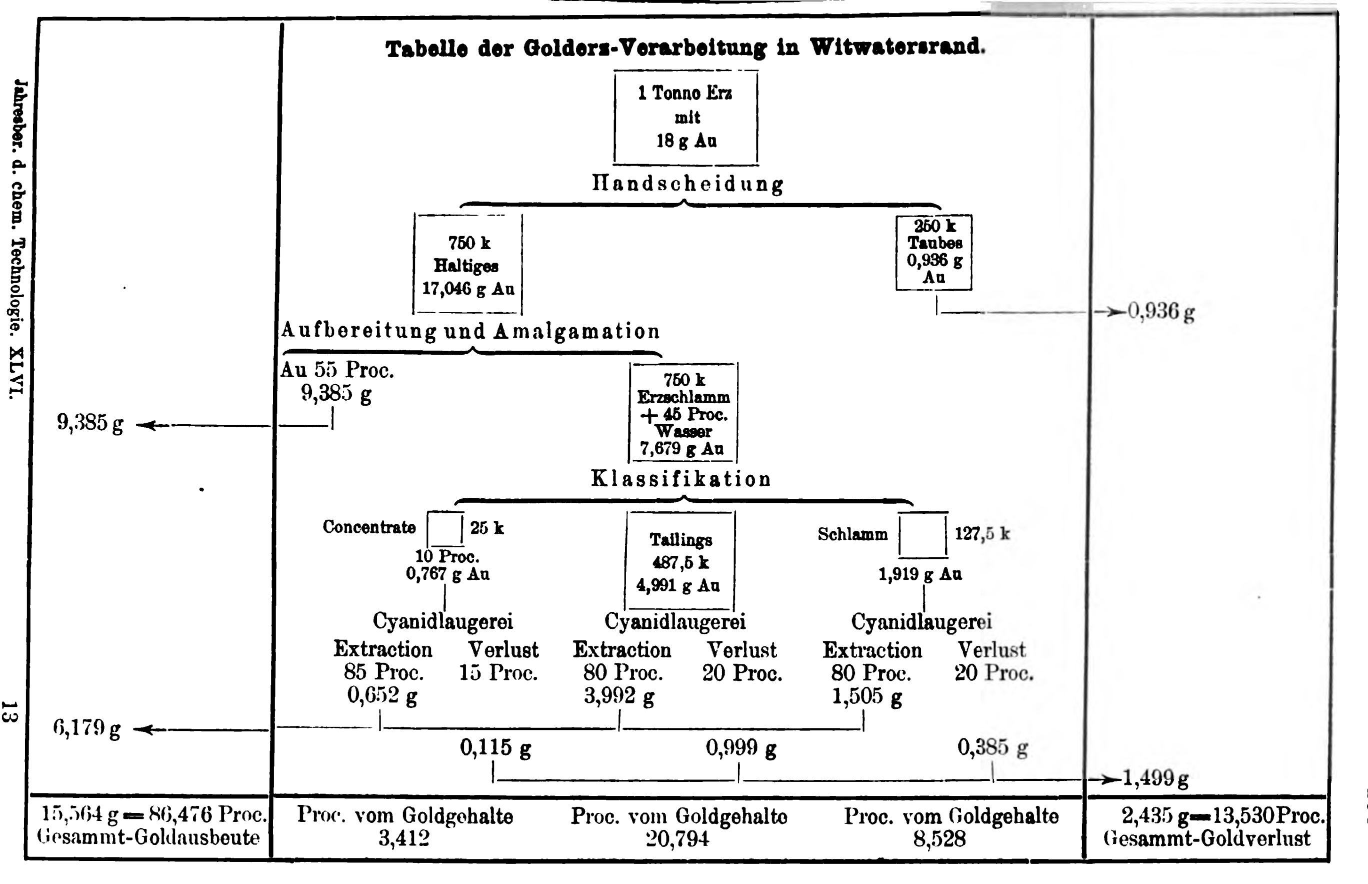
Bottiche sind in eine Anzahl Zellen eingetheilt, durch welche der bei L_1 eintretende und bei L_2 austretende Flüssigkeitsstrom unter Vermittelung der hohlen Zwischenwände *i*, von unten aufsteigend, geführt wird. Die Elektroden hängen parallel zur Längsachse des Bottichs, ganz unter das Flüssigkeitsniveau *n* eintauchend. Unten stützen sich die Anoden auf Leisten *c*, seitlich werden sie durch Leisten *e* geführt und in ihrer Stellung gehalten. Die Verbindung der in dem ganzen Bottich parallel geschalteten gleichartigen Elektroden erfolgt durch die aus Fig. 75 ersichtlichen Drähte *s* für die Anoden, Drähte *b* für die Kathoden und durch Quecksilbercontacte. — Man arbeitet mit einer Stromdichte von 0,5 Amp. auf 1 qm Elektrodenfläche, und braucht dann eine Badspannung von 2 Volt. Für einen 7 cm langen, 1,5 m breiten und 1 m hohen Bottich kann man auf rund 100 Amp. rechnen, unter welchen Verhältnissen täglich 50 cbm durch den Apparat hindurchfliessen und dabei entgoldet werden können. Die mit Gold sich bedeckenden Bleistreifen werden alle Monate aus den Fällgefässen entfernt, zu Barren ver-

schmolzen, welche Goldgehalte von 1,5 bis 10 Proc. aufweisen, und dann abgetrieben; die hierbei erhaltene Glätte reducirt man wieder zu Blei, welches, zu dünneren Blechstreifen ausgewalzt, wieder das Material zu neuen Kathoden liefert, während das auf einen Feinheitsgrad von 85 bis 90 Proc. gebrachte, Silber und etwas Blei (0,25 bis 0,5 Proc.) enthaltende Rohgold an Raffinerien abgegeben wird. — Nicht alle Erze eignen sich für die Cyanidlaugerei. Für die Wahl dieser Arbeitsweise ist entscheidend, dass das Erz in erster Linie keine Cyan verbrauchende oder zerstörende Substanzen enthalte; auch muss es frei von Stoffen sein, welche die lösende Wirkung des Cyans beeinträchtigen. Zu letzteren gehören besonders Kupfer und Zink, welche sich ja nicht selten in Golderzen finden. Auch organische Substanzen wirken reducirend und dadurch der Lösung des Goldes entgegen. In solchen Fällen pflegt man oxydirend wirkende Zusätze, wie Ferricyankalium, Permanganat u. a., zu machen; es genügt auch wohl reichliche Zufuhr von Luftsauerstoff. S. 193 zeigt einen Ueberblick des Verfahrens. (Vgl. Z. Elektr. 1900, 195.)

Fig. 75.



Das Niederschlagen des Goldes beim Cyanidverfahren geschieht nach W. R. Ingalls (Min. Industr. 1899, 332) durch Zinkspäne, welche so lange in einer Bleiacetatlösung von 10 Proc. Stärke gelegen haben, bis sie eine dunkle Farbe zeigen. Dieselben müssen nach dieser Vorbereitung so schnell wie möglich in die Goldlösung gebracht und mit derselben bedeckt gehalten werden, da die Luft einen nachtheiligen Einfluss auf dieselben ausübt. Eine wesentliche Bedingung für das Gelingen des Processes ist die beständige Zufügung von frischem Cyanid zu der Lösung. Beim Beginn der Fällung lässt man am Kopfe des Fällkastens eine Cyanidlösung von 2,5 Proc. 4 Stunden lang in die Goldlösung laufen, deren Stärke dadurch von 0,007 Proc. auf 0,025 Proc. erhöht wird. Nachdem in der gedachten Zeit 10 k in die Lösung eingeführt sind, fügt man in den nächstfolgenden 6 Stunden 5 k Cyanid zu, wodurch die Stärke der Lösung um 0,007 Proc. erhöht wird. 12 bis 14 Stunden nach Beginn der Fällung lässt man eine schwache Cyanid-


Tabelle der Golderz-Verarbeitung in Witwatersrand.
1 Tonne Erz mit 18 g Au
Handscheidung
750 k Haltiges 17,046 g Au
250 k Taubes 0,936 g Au
0,936 g
Aufbereitung und Amalgamation
Au 55 Proc. 9,385 g
750 k Erzschlamm + 45 Proc. Wasser 7,679 g Au
Klassifikation
Concentrate
25 k 10 Proc. 0,767 g Au
Tailings 487,5 k 4,991 g Au
Schlamm
127,5 k 1,919 g Au
Cyanidlaugerei
Extraction 85 Proc. 0,652 g
Verlust 15 Proc.
Cyanidlaugerei
Extraction 80 Proc. 3,992 g
Verlust 20 Proc.
Cyanidlaugerei
Extraction 80 Proc. 1,505 g
Verlust 20 Proc.
9,385 g
6,179 g
0,115 g
0,999 g
0,385 g
1,499 g
15,564 g = 86,476 Proc. Gesammt-Goldausbeute
Proc. vom Goldgehalte 3,412
Proc. vom Goldgehalte 20,794
Proc. vom Goldgehalte 8,528
2,435 g = 13,530 Proc. Gesammt-Goldverlust

lösung zu der Goldlösung treten, deren Stärke dadurch von 0,007 Proc. auf 0,008 Proc. erhöht wird. Während der ersten 4 oder 5 Tage geht die Fällung rasch von Statten. Nach 10 oder 11 Tagen hört dieselbe in den ersten Abtheilungen des Fällkastens auf und das Zink steigt an die Oberfläche der Flüssigkeit. Dasselbe wird entfernt und durch frisches in der gedachten Weise vorbereitetes Zink ersetzt.

Das Chlorobromiren des Goldes nach Grollet wird nach Griveau (Echo Mines; Oesterr. Bergh. 1900, 567) auf der Goldhütte zu Harfleur in Frankreich ausgeführt. Dasselbe bezweckt die Goldgewinnung aus Erzen oder Hüttenproducten, die das Edelmetall in freiem Zustande oder mit Schwefel, Schwefelarsen, Schwefelantimon und dgl. verbunden enthalten. Man erhält das Goldchlorür und -bromür in Lösung, und deren Goldgehalt wird direct gefällt. Die Chlorwirkung allein ist rasch und wirksam für manche Erze, aber sie büsst viel ein, sobald das Gold grob eingesprengt vorkommt; die Bromwirkung ist auch stark (profonde), aber sehr langsam. Dagegen ist die gleichzeitige Wirkung beider Elemente eine rasche und starke. Um beim Fällen die schädliche Wirkung des freien Cl und Br zu verhüten, die in der Lösung des Cl und des Goldbromüres enthalten sind, lässt man in dieselbe erst einen Strom von schwefliger Säure treten, der das Cl in ClH und das Br in BrH umwandelt:

$$2Cl + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Dann fällt man mit Schwefelwasserstoff das Gold:

$$2AuCl_3 + 3H_2S = Au_2S_3 + 6HCl.$$

Das zur Goldgewinnung dienende Permanganatverfahren wird besonders in Neu-Seeland verwendet. Etard verwandte 7 k Salzsäure, 165 g Kaliumpermanganat in 450 *l* Wasser; Black eine Lösung von 4,2 k Kochsalz, 4,9 k Schwefelsäure und 180 bis 210 g Permanganat in 450 *l* Wasser. Bei der Reaction bildet sich Kalium- und Natriumbisulfat, Mangansesquioxyd, Wasser und Goldtrichlorid. (Eng. Min. 68, 572.)

Goldaluminium. C. T. Heycock und F. H. Neville (Chem. N. 80, 281) unterscheiden folgende Legirungen: Au_4Al, Au_5Al_2, Au_2Al, vielleicht $AuAl$, $AuAl_2$; der Schmelzpunkt von Au_2Al liegt bei 625°, der von $AuAl_2$ bei 1062°. Die Legirung Au_5Al_2 oder Au_8Al_3 besitzt den Schmelzpunkt 575°, Au_4Al schmilzt nahe bei 550°. Die Verbindungen Au_4Al, Au_5Al_2, Au_2Al und $AuAl$ sind rein weiss, $AuAl_2$ ist purpurroth.

Probirgold und Probirsilber. C. Whitehead (Eng. Min. 68, 785) beschreibt die in amerikanischen Münzen üblichen Verfahren der Herstellung.

Nachweis kleiner Mengen von Gold in Erzen beschreibt ausführlich Th. Döring (Berghzg. 1900, 73). Darnach führt das Verfahren, Streifen magnesiumhaltigen Filtrirpapiers mit den durch eine Jodlösung in Jodammonium oder durch ein Gemisch von wenig Brom und wenig Aether erhaltenen Erzextracten zu tränken, und aus der Purpurfarbe der

Aschen dieser Streifen auf einen Goldgehalt des Erzes zu schliessen, mit Sicherheit nur dann zum Ziele, wenn es sich um ganz reinen Goldquarz handelt; ein solcher dürfte jedoch nur in den allerseltensten Fällen als Untersuchungsobject vorliegen. Im Uebrigen eignet sich die Magnesiumgoldpurpurreaction vorzüglich zum Nachweis sehr kleiner Mengen von Gold, sofern Lösungen des reinen Edelmetalles in Frage kommen. — Die auf der Bildung von Cassius'schem Purpur beruhende Methode zur Prüfung auf Gold in Erzen wird in folgender Weise ausgeführt: 100 g des sehr fein zerriebenen Erzes werden in einer Flasche mit Glasstopfen mit 1 bis 2 cc eines Gemisches aus etwa gleichen Raumtheilen Brom und Aether ganz schwach, aber gleichmässig durchfeuchtet, indem man das Erzpulver mindestens 2 Stunden lang mit dem Extractionsmittel unter häufigem Umschütteln in Berührung lässt. Während dieser Zeit muss das Innere der Flasche beständig von rothbraunem Bromdampf erfüllt sein. Hierauf gibt man 50 cc Wasser zu und digerirt unter gelegentlichem Schütteln abermals 2 Stunden lang. Nunmehr filtrirt man und dampft das klare Filtrat bis auf etwa $^1/_5$ seines Volumens ein; dann fügt man etwas Bromwasser hinzu, um später die Bildung einer zur Purpurerzeugung erforderlichen, geringen Menge von Zinnchlorid zu ermöglichen, versetzt die Flüssigkeit schliesslich in einer engen Probirröhre mit Zinnchlorürlösung und beobachtet die eintretenden Farbenerscheinungen. Dieses Verfahren eignet sich zur Erkennung von Gold in reinen quarzigen Erzen, in unreineren, besonders eisenschüssigen, quarzigen Erzen, sowie in pyritischen, antimon- und arsenhaltigen Erzen; diese sind jedoch, sofern irgend erhebliche Mengen von Schwefelkies, Antimon oder Arsen vorhanden sind, vor der Extraction abzurösten; ferner mit gleich gutem Erfolge dürfte sich diese Methode anwenden lassen zur Untersuchung auf Gold in Erzen, welche Sulfide anderer Schwermetalle enthalten, z. B. Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies; in diesen Fällen erscheint es ebenfalls geboten, der Extraction eine Röstung vorangehen zu lassen. Liegen speciell Erze mit einem Gehalte an Kupferkies vor, so wird das in gewisser Menge in den Extract eingehende Kupferbromid durch den Zinnchlorürzusatz in Kupferbromür übergeführt; dieses ist in Wasser unlöslich und fällt als schweres, krystallinisches Pulver aus, dürfte indessen seiner weissen Farbe wegen die Goldpurpurreaction nicht wesentlich beeinträchtigen. — Nicht mit Sicherheit anwendbar ist dieses Goldnachweisungsverfahren auf Erze, welche Tellur enthalten. Bei der Extraction derartiger Golderze gelangt zugleich mit dem Golde auch Tellur in den Auszug, da das Aether-Bromgemisch sowohl auf metallisches Tellur, als auch auf tellurige Säure und Tellurgold lösend einwirkt. In tellurhaltigen Goldlösungen bewirkt aber Zinnchlorür sogleich eine schwarze Fällung von Tellur, welche die gleichzeitig erfolgende Goldpurpurbildung vollkommen verdecken kann.

Bestimmung von Gold und Silber in Pyriten bespricht W. Buddeus (Chemzg. 1900, 922); J. Loevy (das. S. 1114) ist nicht damit einverstanden.

Bestimmung von Gold und Silber in Kupferbarren beschreibt R. Van Liew (Berghzg. 1900, 405), — L. D. Godshall (Trans. Amer. Washington Meet., Febr. 1900), — G. Daugherty (Eng. Min. 69, 734), — A. R. Ledoux (Eng. Min. 70, 307).

Aluminium und Magnesium.

Zur Gewinnung von Magnesium wird nach E. Hilberg (D. R. P. Nr. 110 403) Carnallit geschmolzen und der in das Zersetzungsgefäss gebrachte Schmelzfluss mit einer Deckschicht aus Asbest abgedeckt. Hierauf wird das Gefäss luftdicht abgeschlossen und unter gleichzeitiger weiterer Erhitzung Strom durch die Schmelze geleitet. Sobald das Auftreten von Chlordämpfen den Beginn der Elektrolyse anzeigt, wird mit der ununterbrochenen Abführung der sich entwickelnden Gase begonnen, indem man etwa den Raum über der Schmelze mit evacuirten Gefässen in Verbindung setzt. In dieser Weise wird die Elektrolyse zu Ende geführt. (Vgl. J. 1884, 159 und 1318.)

Herstellung von Magnesium und Chlor. Nach Angabe der Aluminium- und Magnesium-Fabrik (D. R. P. Nr. 115 015) enthält der natürliche bez. rohe Carnallit etwa 10 bis 20 Proc. Kochsalz und bildet ein festes körniges Product, welches fast ohne jegliche Zersetzung in der Schmelzwanne geschmolzen und entwässert wird. Dadurch entsteht eine klare, durchsichtige Rohschmelze. Dieselbe wird durch Hinzufügung von Chlormagnesium, Chlornatrium oder künstlichem Carnallit so geregelt, dass die Zusammensetzung der entwässerten Schmelze etwa der Formel $MgCl_2KClNaCl$ entspricht, also etwa 41,66 Proc. $MgCl_2$, 32,66 Proc. KCl und 25,66 Proc. NaCl enthält. Das Regeln der Schmelze erfolgt bei hohem Procentgehalt an Carnallit durch Zusatz von NaCl, bei niedrigem Procentgehalt durch Zusatz von $MgCl_2$ und KCl. Diese Schmelze gelangt zur Elektrolyse. Während derselben wird die Schmelze durch Ersatz des zersetzten $MgCl_2$ durch frisches $MgCl_2$ auf der angegebenen Zusammensetzung erhalten. Durch Hinzufügen von geeigneten Zuschlägen wird das Bad stets basisch erhalten. Damit sich das Metall in zusammenhängender Form ausscheidet, wird dem Bad Fluorcalcium zugesetzt. Diese Zusätze bewirken auch, dass die Apparate widerstandsfähiger, sowie metallisch blank bleiben.

Zum Legiren von Metallen mit Magnesium soll nach Angabe derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 112 989) neben dem Magnesium stets Aluminium in die betreffenden Metalle und Legirungen eingeführt werden, und es soll die Magnesiumlegirung in beliebiger Menge Verwendung finden. Um schmied- und walzbare Legirungen herzustellen, genügt im Allgemeinen ein Zusatz bis zu 3 Proc. der Aluminium-Magnesiumlegirung; mit einem höheren Zusatze hergestellte Legirungen eignen sich mehr zum Gusse. Das Verfahren selbst wird in der Weise durchgeführt, dass das zu legirende Metall oder die zu legirende Legirung geschmolzen wird, und dass alsdann die vorher gut vorgewärmte

Aluminium-Magnesiumlegirung in Stück- oder Pulverform unter Umrühren zugefügt wird. Die so erhaltene Legirung wird tüchtig gemischt, von den Schlacken befreit und kann nun in Formen gegossen werden.

Spiegel aus einer Aluminium-Magnesiumlegirung. Nach Carl Zeiss (D. R. P. Nr. 110 178) besteht die zur Herstellung von Spiegeln verwendete Legirung, welche polirt auch für die ultravioletten Strahlen ein starkes Reflexionsvermögen besitzt, aus 100 Th. Aluminium und 60 bis 200 Th. Magnesium.

Schweissen von Aluminium und Aluminiumlegirungen mit oder ohne Anwendung eines Fluss- oder Reducirmittels. Nach Gesellschaft für Elektrische Metallbearbeitung (D. R. P. Nr. 109 433) wirken ein oder mehrere feste Körper von hohem Schmelzgrade während des elektrischen Schweiss- bez. Schmelzprocesses mechanisch derartig ein, dass die Oxydhäute der Aluminiumstücke zerrissen und Oxyde und Schlacken zwecks Schaffung reiner Metallflächen beseitigt werden.

Herstellung von plattirten Aluminiumblechen und Drähten. Nach H. Wachwitz (D. R. P. Nr. 110 786) wird bei Verwendung von Kupfer dasselbe an der Oberfläche vorher mit einem dazu geeigneten Metalle legirt, um später die Bildung von einer Aluminiumkupferlegirung auszuschliessen. Die in dieser Weise behandelten Kupferbleche sowie auch die anderen geeigneten Metallbleche, welche zum Plattiren verwendet werden sollen, werden zur Erzielung einer zuverlässigen Verbindung mit dem Aluminiumgrunde vorher mit einer dünnen Schicht Aluminium überzogen.

Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums. Werden nach Angabe der Deutschen Magnalium-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 113 935) 100 Th. Aluminium mit 2 bis 10 Th. Magnesium zusammengeschmolzen, so entsteht eine Legirung, welche sich in gegossenem Zustande kaum merklich von dem reinen Aluminium unterscheidet, welche sich eben so wie das Reinaluminium walzen und ziehen lässt, welche aber auch eben so wie das Reinaluminium die Uebelstände aufweist, dass es sich mit schneidenden Werkzeugen nicht gut bearbeiten lässt, und dass es beim Feilen schmiert. Wird diese Legirung aber einem Verdichtungsprocess durch Walzen, Ziehen, Pressen u. s. w. unterworfen, so zeigt sich, dass die Eigenschaften derselben völlig andere geworden sind. Diese Legirung besitzt im Gegensatz zu dem in gleicher Weise behandelten Reinaluminium dieselben Eigenschaften, die sonst nur durch wesentlich höhere Magnesiumzusätze zum Aluminium erreicht werden können, d. h. die Legirung mit den geringen Magnesiumzusätzen lässt sich wiederum vortrefflich mit schneidenden Werkzeugen bearbeiten. (Vgl. J. 1899, 169.) Die Materialstücke werden zunächst ein oder mehrere Male kalt durch die Walzen hindurchgezogen, dann auf etwa 400 bis 500° erhitzt, wiederum ein bis mehrere Male kalt gewalzt und diese abwechselnde Behandlung durch Erhitzen und Walzen

so oft wiederholt, bis die gewünschte Materialstärke erreicht ist. Die Erhitzung der Legirung ist aus dem Grunde zweckmässig, weil anderenfalls durch das fortgesetzte Auswalzen das Material schliesslich rissig werden würde; durch das Erhitzen hingegen wird ihm seine ursprüngliche Zähigkeit wiedergegeben. In dieser Hinsicht verhält sich also die Aluminium-Magnesiumlegirung, welche auf 100 Th. Aluminium 2 bis 10 Th. Magnesium enthält, analog dem Messing, der Bronze und einigen anderen Legirungen, bei denen das wiederholte Auswalzen ebenfalls durch abwechselndes Erhitzen ermöglicht bez. gefördert wird. — Bemerkt sei noch, dass Legirungen, welche auf 100 Th. Aluminium 3 bis 5 Th. Magnesium enthalten, die günstigsten Resultate beim Auswalzen ergeben, indem dieses Material sowohl hinsichtlich seiner Festigkeit, als auch seiner Bearbeitungsfähigkeit dem Messing wenigstens gleichwerthig und hinsichtlich mancher Eigenschaften, wie z. B. der Zähigkeit, sogar überlegen ist. — Eine Aluminium-Magnesiumlegirung, welche unter 2 Proc. Magnesium enthält, lässt sich durch Walzen nicht mehr härten; ein Gehalt von über 9 Proc. Magnesium hingegen ergibt ein verhältnissmässig sprödes Material, welches für den Walzprocess weniger gut geeignet ist. Diese Legirung von Aluminium und Magnesium behält ihre Härtungsfähigkeit durch Materialverdichtung bei, auch wenn derselben grössere oder geringere Zusätze von anderen Metallen, z. B. Antimon, Arsen u. s. w., beigegeben werden.

Magnalium. Nach J. Klaudy (Oesterr. Chemzg. 1900, 636) ist Magnalium mit 2 bis 5 Proc. Magnesium am geeignetsten für den Drahtzug, mit 5 bis 8 Proc. als Walzmaterial, mit 8 bis 20 Proc. (am Besten aber mit 12 bis 15 Proc.) als Gussmaterial von hoher Bearbeitbarkeit, mit 20 bis 30 Proc. für Theilkreise an optischen und anderen Instrumenten für Lager u. s. w. und mit über 30 Proc. als Spiegelmaterial. Das Gussmagnalium mit 10 bis 15 Proc. Magnesium ist von nahezu silberweisser Farbe und nimmt durch Politur sehr leicht einen lebhaften Glanz an, der sich bis zur vollkommensten Spiegelung steigern lässt, wenn man den Magnesiumgehalt erhöht. Die Farbe und der Glanz sind an der Luft und im Wasser sehr beständig, wenn die Ausgangsmetalle rein waren. Mit der Zeit, besonders an unreiner Luft, bildet sich höchstens ein matter Hauch. In chemischer Beziehung verhält sich das Magnalium so wie das Aluminium. Von Alkalien, Salzsäure, Flusssäure und dgl. wird es angegriffen, von Sauerstoffsäuren, wie Schwefelsäure und dgl. fast gar nicht. Von Quecksilbersalzen wird es amalgamirt. Dem Aluminium analoge Verhältnisse dürften bezüglich der Widerstandsfähigkeit gegen Speisen und Getränke aller Art gelten. Das specifische Gewicht des Magnaliums ist, weil das Aluminium 2,66 g, das Magnesium aber nur 1,74 g für 1 cc wiegt und die Contraction nicht sehr bedeutend ist, etwas kleiner als jenes des Reinaluminiums, und zwar desto kleiner, je mehr Magnesium zugesetzt wird. Das Magnalium ist also die erste technische Legirung, deren specifisches Gewicht geringer, als jenes des Aluminiums ist. Der Bruch ist unter Umständen

feinkörnig wie bei Stahl, der Schmelzpunkt liegt zwischen 600 und 700°, je nach der Legirung. Das Magnalium erweicht daher beim Erhitzen sehr bald und ist leicht schmelzbar. Beim Schmelzen entstehen sehr wenig Krätzen. Es bildet sich vielmehr nur eine dünne Haut, wenn eine Ueberhitzung vermieden wird. Zum Schmelzen eignen sich gewöhnliche Graphittiegel.

Aluminiumlegirung von Basse & Selve (D. R. P. Nr. 112546). Aluminium, dem, um es auf der Drehbank und der Bohrmaschine bearbeiten zu können, Zink hinzugefügt ist, wird desto drehfähiger und bohrfähiger, je grösser der Gehalt an Zink in solcher Aluminium-Zinklegirung ist. Gleichzeitig hiermit nimmt auch die Billigkeit der Legirung zu, jedoch ist es bisher noch nicht möglich gewesen, den Zinkgehalt höher wie 11 bis 12 Proc. sein zu lassen, da die Legirung in solchem Falle nicht mehr zu Stangen verarbeitet werden kann, weil sie eine warme Behandlung, wie solche das Schmieden, Walzen und Pressen erfordert, nicht aushält. Es ist nun festgestellt, dass man den Gehalt an Zink bis auf 25 bis 30 Proc. hinauftreiben kann, ohne comprimirende Behandlungen nach Art der vorgenannten zu verhindern, wenn man der Legirung etwas metallisches Eisen, und zwar vorzugsweise in Form einer Eisen-Aluminium- oder Eisen-Zinklegirung zusetzt; es entsteht dann eine Aluminium-Zink-Eisenlegirung, die bei einem Zinkgehalt bis zu 25 und selbst 30 Proc. doch so geschmeidig, weich und plastisch wie Blei ist und nach Belieben geschmiedet, gewalzt und gepresst werden kann, womit der erstrebte Zweck erreicht ist.

Galvanisches Plattiren von Aluminium. Nach M. B. Ryan (D. R. P. Nr. 116319) werden die zu überziehenden Aluminiumgegenstände zunächst für ganz kurze Zeit in kochende Seifenlösung gethan, mit kochendem Wasser gewaschen, in fliessendem Wasser nachgespült und nun in Salzsäurelösung von etwa 15° B. so lange getaucht, bis eine gelinde Gasbildung auftritt. Hiernach werden die Stücke in heisses Wasser getaucht, um die Gasbläschen zu entfernen, abgespült, in eine Cyankaliumlösung von etwa 20° B. getaucht und wiederholt abgespült. Es erfolgt nun die Behandlung in Phosphorsäure von etwa 50° B., in welcher Säure die Gegenstände 8 bis 10 Minuten verbleiben. Es ist nach einiger Uebung leicht zu erkennen, wann die fettige Oberfläche vollkommen beseitigt ist und die Phosphorsäure ihre Wirkung gethan hat, und zwar aus der Weise, in welcher die Säure von dem Metall abläuft. Die Gegenstände werden dann herausgenommen, abgespült, noch einmal in das Cyankaliumbad eingetaucht und wiederholt ordentlich abgespült, worauf sie zum Amalgamiren bereit sind. — Die amalgamirende Lösung setzt sich aus 4,5 *l* Regenwasser, etwa 1 k Salmiak und 28 g Quecksilberbichlorid (oder Quecksilbercyanid) zusammen. Die Lösung soll ein spec. Gewicht von 12° B. haben. In dieses Bad wird der Gegenstand ein- oder zweimal eingetaucht und jedesmal abgespült und in eine alkalische Lösung gethan. Wenn der Gegenstand gehörig amalgamirt ist, so hat er dasselbe Aussehen wie Zink, das gebeizt und dann

in Quecksilber getaucht wurde. Der amalgamirte Gegenstand kann nun abgespült werden, um durch die dem eigentlichen galvanoplastischen Bad vorhergehenden Vorbäder und von da in das eigentliche galvanoplastische Bad zu gehen.

Zur Herstellung von Aluminium wird nach Gooch (L'Ind. électro-chim. 4, 3) in einem elektrischen Schmelzofen Aluminiumchlorid mit Fluornatrium geschmolzen, Thonerde zugesetzt und Schwefelkohlenstoffdampf zugeleitet.

Zink.

Muffelofen zum Destilliren von Zink, Cadmium u. dgl. Nach C. Francisci (D.R.P. Nr. 107 247) steigen die Feuergase zuerst an der Innenwandung der ringförmigen, schachtartigen Muffel hinauf und an der Aussenfläche derselben Muffel hinab, ziehen durch einen ringförmigen Kanal ab, um so der Muffel von allen Seiten Hitze mitzutheilen, wodurch die Destillation ungemein gefördert werden soll. Die Construction des Ofens gestattet ein leichtes und bequemes, jedoch auch sehr schnelles Beschicken der Muffel, das durch vier für jede Muffel vorgesehene Füllöffnungen in grossen Mengen erfolgen kann. Die Rückstände werden durch grosse Oeffnungen am Boden der ringförmigen Muffel entfernt. Wesentlich ist, dass durch die kurze Füllungs- und Entleerungszeit, welche der Ofen beansprucht, eine um so längere Zeit für die Destillationsperiode verbleibt und mithin eine vollkommene Reduction erfolgen kann. — Die Construction der Muffel gestattet die Verwendung basischer Magnesitziegel, wodurch die Leistungsfähigkeit des Ofens nicht unwesentlich erhöht wird, da erstens das basische Material gegen Zinkdämpfe widerstandsfähiger ist und zweitens eine bedeutend günstigere Wärmeleitungsfähigkeit besitzt als Scharmotten. — Vom Feuerraum *a* (Fig. 76 u. 77) aus steigen die Feuergase durch den Kanal *b* im Schacht *c* und umspülen dort die Innenwandung der Muffel *d*, um in dem Schacht *e* hinabzusteigen und dort die Aussenwandung der Muffel zu umspülen, wonach sie durch den Kanal *f* in den Kamin *g* abziehen. Durch die Füllöffnungen *h* wird das Füllmaterial in die Muffel *d* gebracht. Dieselben sind während der Destillationsperiode mittels der Klappen *i* dicht verschlossen. Die Zinkdämpfe steigen in der Muffel nach oben und condensiren sich in den Vorlagen *k* und den Behältern *l*. Die Entleerung der Muffel von den Destillationsrückständen geschieht durch die Abzugsöffnungen *m*, welche gleichfalls während der Destillationsperiode mittels Klappen *n* dicht verschlossen sind. Die Raumverhältnisse gestatten dabei ein bequemes Nachhelfen mit den Krücken, im Uebrigen fallen die Rückstände selbstthätig in einen untergestellten Wagen *o* oder dergl. Die zur Verbrennung der Feuergase erforderliche Luft wird in Kanälen *p*, welche durch die anliegenden Kanäle der abgehenden Verbrennungsgase stark erwärmt werden, dem Feuerschacht *c* zugeführt.

Zum Aufschliessen sulfidischer Erze wird nach H. Neuendorf (D. R. P. Nr. 103 934) das gemahlene Erz ohne vorherige

Fig. 76.

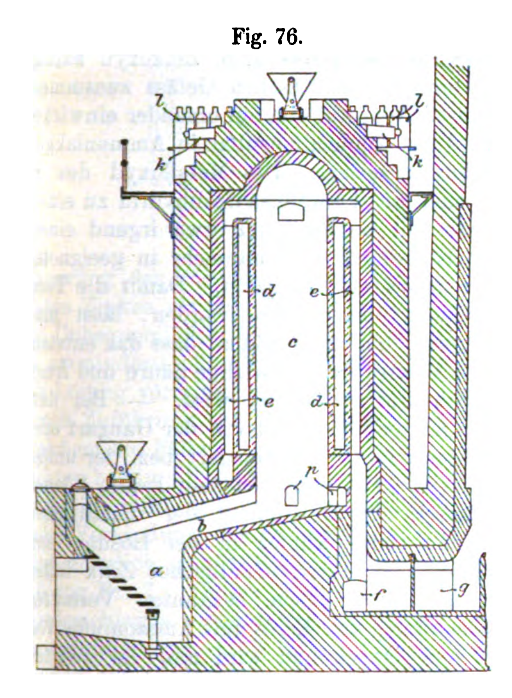
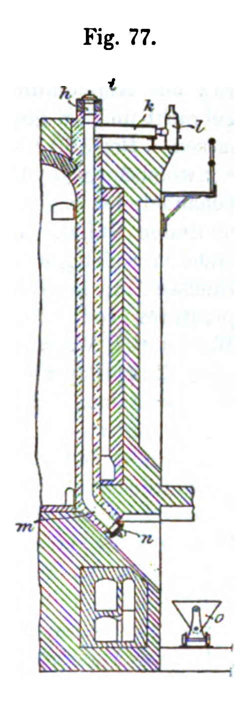


Fig. 77.



Röstung in rohem Zustande nur mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Es entstehen dann ohne jeden Erzverlust unter Entweichung von hochprocentigen schwefligsauren Gasen die Sulfate der Metalle als feste Masse, deren Trennung durch Behandeln der Schmelze mit Wasser erfolgt. Die schwefligsauren Gase werden weiter zu Schwefelsäure verarbeitet oder sonstwie nutzbar gemacht. Die Zersetzung der rohen Erze vollzieht sich nach diesem Verfahren in der Hauptsache nach folgender Formel:

$$Zn(Pb, Ag)S + 4 H_2SO_4 = Zn(Pb, Ag)SO_4 + 4 H_2O + 4 SO_2.$$

Zur Ausführung des Verfahrens bringt man das Erz in eine von unten erwärmte Gussschale, die in Verbindung mit einem Muffelofen steht, und lässt die erforderliche Menge concentrirter Schwefelsäure, am besten schon vorgewärmt, zulaufen. Es entwickelt sich dann schweflige Säure, die gemeinschaftlich mit den Muffelgasen zur weiteren Nutzbarmachung abgeleitet wird. Die Masse bleibt in der Gussschale, bis sie Teigform angenommen hat, wird dann in die Muffel hinübergekrückt, ausgebreitet und verbleibt dort bei häufigem Umwenden so lange, bis die Gasentwickelung beendet ist. Die Schmelze wird darauf mit Wasser ausgelaugt, die erhaltene Zinksulfatlösung zur Krystallisation gebracht

und elektrolytisch auf Zink oder sonstwie verwerthet und das im Rückstand verbleibende Bleisulfat mit Gangart auf metallisches Blei oder Bleipräparate verarbeitet.

Gewinnung von Metallen aus Erzen u. dgl. Nach A. J. Boult (D. R. P. Nr. 108256) wird das z. B. Zinkoxyd haltige Erz mit Ammoniumsulfat in einem geschlossenen Gefäss zusammengebracht und bei gewissen höheren Temperaturen auf einander einwirken lassen. Bei 300 bis 500° wird das Ammoniumsulfat in Ammoniakgas, Schwefelsäureanhydrid und Wasser zerlegt. Das Metalloxyd des zu behandelnden Erzes verbindet sich mit Schwefelsäureanhydrid zu einem neutralen Sulfat. Dieses Sulfat mit Gangart und etwa irgend einem anderen sonstigen unlöslichen Rückstand wird nunmehr in geeigneten Gefässen mit heissem oder kaltem Wasser ausgelaugt. Damit die Temperaturen von 300 bis 500° nicht überschritten werden, lässt man Wasser bez. Wasserdampf eintreten, um zu verhüten, dass das entstandene Zinksulfat wiederum zersetzt wird und schweflige Säure und freier Sauerstoff bez. Schwefelsäureanhydrid abdestillirt wird. — Bei dem Auslaugen wird das lösliche Sulfat aufgelöst und von der Gangart oder dem unlöslichen Rückstand abgesondert. Die Gangart bez. der unlösliche Rückstand, in denen Blei u. s. w. enthalten sein kann, können nach einem geeigneten Verfahren zur Gewinnung der metallischen Bestandtheile behandelt werden; sollte Kupfer in der Lösung enthalten sein, so kann man dieses z. B. durch metallisches Zink fällen und behufs Behandelns nach irgend einem bekannten Verfahren entfernen. — Das bei der Behandlung des Erzes mit Ammoniumsulfat gebildete Ammoniakgas wird aufgefangen und wird nun im zweiten Theile des Verfahrens zur Einwirkung auf die Zinksulfatlösung benutzt.

Zur Gewinnung bez. Abscheidung von Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus Ammoniumcarbonat und Ammoniak enthaltenden Zinklösungen wird nach G. Rigg (D. R. P. Nr. 115972) die Abscheidung des Zinkoxyds und Zinkcarbonats durch Veränderung der Kohlensäuremenge in der Lösung entweder durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Entfernung von Kohlensäure aus der Lösung, oder durch Zusatz von Kohlensäure absorbirenden Substanzen bewirkt, während die Ammoniakmenge constant gehalten wird. Folgende Tabelle (S. 203) gibt ein Beispiel von 1,2 bez. 1,4 k Ammoniak (NH_3) auf 10 *l* enthaltenden Lösungen mit wechselnden Mengen Kohlensäure, welche die Fähigkeit besitzen, Zink aufzulösen oder in Lösung zu halten (ausgedrückt in k Zinkoxyd in 10 *l*).

Wenn man eine Menge der Lösung Nr. 1 nimmt, welche 1,1 k Kohlensäure und 1,9 k gelöstes Zinkoxyd enthält, so kann man entweder den Gehalt an Kohlendioxyd in der Lösung durch Einleiten von mehr Kohlensäure erhöhen, oder den Gehalt durch Zusatz einer Substanz (z. B. Kalk oder Aetznatron), mit welcher sich ein Theil des Dioxydes verbinden kann, erniedrigen. In jedem dieser Fälle ist die erzielte Ver-

Lösung Nr. 1	
NH_3 1,2 k auf 10 *l*	
CO_2	ZnO
(Beide in k auf 10 *l*)	
0,6	1,15
0,65	1,37
0,8	1,54
0,9	1,6
0,95	1,73
1,1	1,9 (Max.)
1,15	1,86
1,3	1,74
1,35	1,54

Lösung Nr. 2	
NH_3 1,4 k auf 10 *l*	
CO_2	ZnO
(Beide in k auf 10 *l*)	
1,15	2,13
1,25	2,2
1,3	2,3 (Max.)
1,4	2,12
1,5	2,05
1,6	1,76
1,75	1,26

ringerung der Lösungsfähigkeit von der Fällung eines Theiles des gelösten Zinkes als Oxyd und Carbonat begleitet. Letztere Methode hat die Unbequemlichkeit, dass es schwer ist, das vorhandene Kohlendioxyd zu vermindern, ohne irgend etwas zuzusetzen, wodurch das Product oder die Lösung verunreinigt wird. Es ist deshalb vortheilhaft, die Fällung durch Zuführung von Kohlendioxyd zu bewirken. Der Grad, bis zu welchem die Fällung ausgeführt wird, wird durch verschiedene Rücksichten bestimmt. — Wenn das Kohlendioxyd in einem solchen Maasse zugeführt wird, dass etwas Ammoniak in Bicarbonat übergeführt ist, hat diese Verbindung das Bestreben, auszukrystallisiren, besonders, wenn eine ziemlich grosse Menge Ammoniak vorhanden ist, z. B. wie in Lösung Nr. 2. Dieses Bicarbonat kann jedoch stets durch Waschen des Niederschlages wiedergewonnen werden. Bei Anwendung einer 14proc. Ammoniaklösung (1,4 k NH_3 auf 10 *l*), welche ungefähr 1,3 k Kohlendioxyd auf 10 *l* enthält, kann der Kohlensäuregehalt bis auf ungefähr 1,7 k während der Fällung erhöht werden. Auf diese Weise kann man eine ziemlich ausgiebige Fällung ohne irgend eine wesentliche Auskrystallisation erhalten. — Die erforderliche Fähigkeit, Zink zu lösen oder in Lösung zu halten, wird in der Lösung wieder hergestellt, indem man den Ueberschuss an Kohlensäure mittels Kalk oder anderer geeigneter Mittel entfernt.

Behandlung von Schwefelerzen. Nach J. Swinburne (D. R. P. Nr. 116 863) werden die zerkleinerten Erze in einem Tiegel oder dgl. auf leichte Rothglut bei Luftabschluss erhitzt und dann der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, welches durch die Erzmasse hindurchgeleitet wird. Für Zinkblende würde sich z. B. der einfache Verlauf des Processes folgendermaassen gestalten:

$$ZnS + Cl_2 = ZnCl_2 + S.$$

Das Zusammenbacken der Erze kann hierbei durch beständige Bewegung derselben, wie durch Umrühren oder durch Anordnung rotirender Entwickelungsgefässe verhindert werden. Eine vortheilhafte Ausführungsform des Verfahrens besteht auch darin, das Erz unter Zusatz von schmelzbaren Chloriden zu erhitzen und so die mechanischen Hilfsmittel zur Verhinderung des Backens der Erze überflüssig zu machen. Dabei

werden die Schwefelerze in zerkleinertem Zustande in einem Bad bei geeigneter Temperatur schmelzbarer Chloride, wie Zinnchlorid u. s. w., auf leichte Rothglut bei Luftabschluss erhitzt und hierauf der Einwirkung von Chlor, welches durch die Masse hindurchgeleitet wird, ausgesetzt. Zur Ausführung des Verfahrens kann jeder geeignete Behälter in Verbindung mit einer zum Condensiren des abziehenden Schwefels dienenden Vorlage verwendet werden, wobei das Chlor vortheilhaft vom Boden des Behälters aus in die Masse eingeführt wird. Nach genügender Vorwärmung des Behälters kann sofort dessen Beschickung erfolgen, wobei es für den ersten Fall rathsam ist, das Chlorid zuerst und nach Entstehung des Bades für den Beginn ein gleiches Gewicht Erz einzuführen, worauf das Verfahren unter gleichmässiger Nachfüllung von Erzen ungestört seinen Fortlauf nimmt. Der Schwefel ist rein; wenn Spuren von überdestillirten Chloriden darin enthalten sind, so können sie ausgewaschen oder durch fractionirte Destillation abgeschieden werden. Der Rückstand ist Gangart sowie veränderliche Mengen von Metallchloriden, welche, wenn gute Metalle vorliegen, auf diese bearbeitet werden können. Andererseits können die Chloride durch Elektrolyse zur Wiedergewinnung des Chlorgases verwendet werden, wobei das Chlor entweder sofort in den Behälter gepumpt oder aber, was vorheilhafter ist, gekühlt und im flüssigen Zustande gesammelt werden kann. — Nach anderen Angaben (Eng. Min. 70, 572) ist dieses Ashcroft-Swinburne-Verfahren nur dann aussichtsvoll, wenn passende Gefässe gefunden werden.

Einfluss des Entschwefelungsgrades von Zinkblenden auf das Zinkausbringen. E. Prost (Rev. min. 1900; Berghzg. 1900, 624) untersuchte zwei Blenden des Lütticher Becken: I. Eine bleiische Blende, arm an Kieselsäure, Eisen und Kalk; II. eine eisenreiche Blende, mit wenig Quarz, Blei und Kalk. Die Blenden enthielten:

	Vor der Röstung		Nach der Röstung	
	I	II	I	II
Zn . . .	49,0 Proc.	36,0 Proc.	60,0 Proc.	42,5 Proc.
Pb . . .	10,0 „	4,0 „	11,0 „	4,7 „
Fe . . .	1,1 „	15,0 „	1,5 „	18,0 „
CaO . .	0,5 „	0,9 „	0,6 „	1,1 „
MgO . .	0,4 „	0,6 „	0,5 „	0,7 „
SiO_2 . .	0,2 „	5,0 „	1,5 „	6,0 „
S . . .	19,0 „	30,0 „	2,5 „	2,9 „

Einem viersohligen Fortschaufelungsofen, in welchem das Erz 96 Stunden der Abröstung unterzogen wird, wurden zu den Untersuchungen Erzposten entnommen; eine nach beendigter Röstung, die andere aus der vorletzten Arbeitsthüre, mithin unvollständig abgeröstet. Bis zur Beendigung des Röstprocesses hätte die unvollkommen geröstete Post noch weitere 8 Stunden im Ofen verbleiben müssen.

Erz I enthielt:		In abgeröstetem Zustande	In unvollkommen abgeröstetem Zustande
An Gesammtschwefel		2,10 Proc.	5,33 Proc.
„ Sulfatschwefel, bestimmt aus wässeriger Lösung		0,43 „	5,50 „
„ Basen, bestimmt aus wässeriger Lösung	ZnO	0,45 „	0,32 „
	CaO	0,52 „	0,63 „
	MgO	0,10 „	0,12 „
„ Sulfatschwefel, bestimmt aus essigsaurer Ammonlösung . .		1,34 „	0,31 „
„ Sulfidschwefel		0,33 „	4,52 „

Erz II enthielt:		In abgeröstetem Zustande	In unvollkommen abgeröstetem Zustande
An Gesammtschwefel		2,91 Proc.	7,73 Proc.
„ Sulfatschwefel, bestimmt aus wässeriger Lösung		1.28 „	0,87 „
„ Basen, bestimmt aus wässeriger Lösung	ZnO	1,12 „	0.63 „
	CaO	1,14 „	1,06 „
	MgO	0,27 ..	0,18 „
„ Sulfatschwefel, bestimmt aus essigsaurer Ammonlösung . .		0,27 „	0,36 „
„ Sulfidschwefel		0,91 „	6,50 „

Vom Erze I wurden das abgeröstete (Versuch 1) und das unvollkommen geröstete Gut (Versuch 2), sowie vom Erze II das abgeröstete (Versuch 3) und das unvollkommen geröstete Gut (Versuch 4) an einem Tage verarbeitet. Je 125 k der beiden Röstproducte des Erzes I wurden mit 85 k Kohle und je 125 k Röstproducte des Erzes II mit 75 k Kohle sorgfältig gemengt. Beschickt wurde mit jedem Erz je eine Röhrenreihe eines Ofens von 10 Röhren. Das Gemenge verblieb wie gewöhnlich 24 Stunden im Ofen, die Abstiche wurden zu den üblichen Zeiten gemacht. Die erhaltenen Ergebnisse auf 1 t bezogen ergeben, dass

in 1	(2,10 Proc. S)	8,000 k Zn	= 1,35 Proc. Zn,	
„ 2	(5,43 „ „)	43,568 „ „	= 7,38 „ „	
„ 3	(2,91 „ „)	4,283 „ „	= 0,95 „ „	
„ 4	(7,73 „ „)	28,891 „ „	= 6,70 „ „	

in den Rückständen verbleiben. Der Zinkgehalt der Röstproducte belief sich

bei 1	auf 59,28	Proc. Zinn,
„ 2	„ 58,07	„ „
„ 3	„ 44,87	„ „
„ 4	„ 43,10	„ „

Die Versuche zeigen, dass der Verlust in der eisenreichen unvollkommen abgerösteten Blende, in Folge der Reaction von Eisen auf Schwefelzink geringer ist, als derjenige der bleiischen unvollkommen gerösteten Blende.

Zur Verhüttung von Zinkerzen, welche Edelmetalle enthalten und stark Blei und Eisen haltig sind, versieht B. Sadtler (Eng. Min. 70, 368) die Retorten aus feuerfestem Thon an der gesammten

Innenfläche, sowie an besonders gefährdeten Stellen der Aussenfläche unter Vermittelung von Wasserglas oder einer anderen sinternden Substanz mit einem dünnen, basischen Ueberzug aus gebranntem Dolomit oder Magnesit. Um die zwischengelagerte Wasserglasschicht einerseits mit dem feuerfesten Thon und andererseits mit dem aufgebrachten basischen Material zu verschmelzen, werden diese Retorten unmittelbar vor dem Gebrauche 2 bis 3 Tage lang einer Hitze (etwa 800°) ausgesetzt. Da das basische Futter der corrodirenden Wirkung des Eisen- und Bleioxyds widersteht, ist es bei Anwendung derartiger Retorten möglich, aus den gerösteten, gemischten Erzen das Zink durch Destillation zu gewinnen, während alles Gold und Silber des Erzes in dem oxydischen Destillationsrückstande verbleibt.

Reduction von Zinkoxyd. Schupphaus und Lungwitz (J. Chemical 1899, 987) versuchten ein Gemisch von Zinkoxyd und Kohle unter Druck zu Zink zu reduciren. Die Reductionstemperatur betrug 910 bis 1150°, der Druck muss die Tension des Zinkdampfes bei dieser Temperatur übersteigen (2 bis 4 Atm.); das geschmolzene Zink sammelt sich auf dem Boden des Tiegels an. Zugleich entsteht ein kanariengelbes Pulver, welches eine niedere Verbindungsstufe des Zinks mit Sauerstoff zu sein scheint.

Elektrolytische Zinkgewinnung. J. Rontschewsky (Z. Elektr. 1900, 21) versuchte saure Zinksulfatlösung unter Anwendung unlöslicher Anoden mit gleichzeitiger Verwerthung des Anodenmaterials zu elektrolysiren. Hierzu muss dasselbe zuerst in Lösung gebracht werden, was erreicht werden kann, indem man dem Elektrolyten solche Verbindungen zusetzt, welche während der Elektrolyse ein das Blei auflösendes Anion abspalten. Von den drei für dieses Metall bekannten Lösungsmitteln: der Salpetersäure, Essigsäure und Chlorsäure, kann aus bekannten Gründen nur die letztere in Betracht kommen, und zwar selbstverständlich in Form eines Salzes. Was dieses letztere betrifft, so wurde beschlossen, das Natriumsalz zu verwenden, weil die Benutzung anderer Chlorate ihres hohen Preises wegen zu diesem Zwecke vorläufig ausgeschlossen erscheint. Setzt man dem Elektrolyten ein Alkalisalz zu, so ändern sich sofort die Verhältnisse, und zwar zu Ungunsten der Abscheidung eines dichten und bleifreien Zinkniederschlages; durch Auftreten des Natriums an der Kathode wird der Elektrolyt an derselben alkalisch, was eine Zinkschwammbildung nach sich ziehen würde, wie es überhaupt bis jetzt noch als unmöglich angesehen wird, auf die Dauer einen dichten Zinkniederschlag aus alkalischen oder neutralen Lösungen zu erhalten; demnach blieb die Abscheidung eines dichten, absolut bleifreien Metalls durch den Zusatz des Natriumchlorats unbeeinflusst. — Setzt man einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Zinksulfat zuerst eine sehr geringe, etwa 0,5 Proc. vom Gewichte des Sulfats betragende Menge Natriumchlorat zu, so können folgende Vorgänge während der Elektrolyse stattfinden: Neben der elektrolytischen Zersetzung des Zinksulfats wird auch eine solche des Natriumchlorats vor sich

gehen, und das an der Anode freiwerdende Chlorsäureanion wird zuerst, also ehe noch die durch den ebenfalls an der Anode auftretenden SO_4-Rest bedingte Bildung von Bleisulfat vor sich gegangen ist, eine gewisse Menge Blei auflösen. Erst auf dieses nun in Lösung befindliche Bleichlorat wirkt das Schwefelsäureanion unter Bildung von Bleisulfat, welches weiter nach der Reaction:

$$PbSO_4 + SO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$$

in Bleisuperoxyd umgewandelt wird; das ganze Bleichlorat wird in Bleisulfat unter Freiwerden von Chlorsäure umgesetzt. Man ersieht hieraus, dass die Superoxydbildung nicht direct auf der Anodenplatte, sondern theilweise in einer sehr nahen Entfernung von derselben stattfindet; das gebildete Superoxyd kann daher nicht fest an der Anode haften, sondern muss von derselben abfallen. Zink und Natriumhydroxyd entstehen an der Kathode. Steigert man nun den Gehalt des Elektrolyten an Natriumchlorat, so wird die erwähnte Reaction recht bald in den Hintergrund treten; die Rolle des Fällungsmittels übernimmt dann das Wasser; es bildet sich ein Niederschlag von Bleihydroxyd, mehr oder weniger mit Bleisulfat verunreinigt; wird schliesslich die Menge des Chlorats im Verhältniss zu der des Sulfats recht gross und die Lösung concentrirt, so nähert man sich mehr und mehr der Bleielektrolyse, da nicht alles Blei ausgefällt werden kann. Man hat hier somit zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich: 1. Elektrolyse von Zinksulfatlösungen, welche geringe Mengen von Chlorat enthalten und 2. Elektrolyse solcher mit grösserem Chloratgehalt. Nach den Versuchen ist die Ausbeute an frei abfallendem Bleisuperoxyd abhängig von der Concentration und der Temperatur des Elektrolyten; ferner von seinem Gehalt an Natriumchlorat und der Stromdichte an der Anode. Mit der Verdünnung des Elektrolyten wächst die Ausbeute an Bleisuperoxyd. Letztere erreicht bei $7^1/_2$proc. und concentrirteren Lösungen (an $ZnSO_4$) ihr Maximum bei einem Gehalt von 0,75 Proc. Natriumchlorat und einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qd. Die günstigste Temperatur beträgt 15°. Versuche mit höheren Aufsteiggeschwindigkeiten zeigten, wenn auch nicht quantitativ durchgeführt, unzweifelhaft, dass mit dem Wachsen derselben der Abfall bedeutend zunimmt.

Elektrolytische Zinkfällung. F. Förster und O. Günther (Z. Elektr. 6, 301) berichtigen ihre frühere Annahme (J. 1898, 267) über die Natur des Zinkschwamms dahin, dass die Entstehung des Zinkschwamms durch das Alkali befördert wird, und zwar um so mehr, je mehr das Hydroxyl in der Lösung das Zink überwiegt. Daraus darf man wohl schliessen, dass überhaupt das Auftreten von Hydroxylionen neben Zinkionen von geringer Concentration die Bildung des Zinkschwamms hervorruft. Das Zustandekommen des Zinkschwamms ist immer dadurch bedingt, dass in der Lösung Hydroxyl auftrat, welches aber nur da zu wirken vermochte, wo, vielleicht eben durch einen Theil dieser Hydroxylionen selbst, die Concentration des Zinks eine geringe wurde.

Zur Bestimmung des Zinks als Sulfat dunstet man nach W. Euler (Z. anorg. 25, 146) die zu bestimmende Zinksulfatlösung, die selbstverständlich ausser Schwefelsäure nur solche Säuren enthalten darf, die durch Schwefelsäure ausgetrieben und verflüchtigt werden können, in einem mit Deckel tarirten Platintiegel unter etwaigem Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zunächst auf dem Wasserbade ab. Hierbei ist darauf zu halten, dass das zur Ausscheidung gelangende Sulfat sich nicht an den oberen Theilen der Innenwände, sondern möglichst auf dem Boden des Tiegels absetzt. Nun setzt man den Tiegel bedeckt in solcher Höhe des Brennerringes eines sog. Ringbrenners, dass die einzelnen, zunächst kleiner gehaltenen Flämmchen eben den oberen Tiegelrand nebst dem Deckelrand auf beginnende Rothglut erwärmen, bis ein etwa vorhandener Ueberschuss von Schwefelsäure verjagt ist. Erhitzt man nun noch etwa 5 bis 10 Minuten lang in der Weise, dass ungefähr das oberste Drittel des Tiegels ringsum als ein in Rothglut erstrahlendes Band erscheint, so ist auch bei reichlicheren Substanzmengen in der Regel das Gewicht constant, und das Zink ist in Form seines wasserfreien Sulfates vorhanden.

Bestimmung des Zinks als Phosphat nach H. D. Dakin (Z. anal. 19, 273). — Bestimmung des Zinks mittels titrirter Thiosulfatlösung nach R. K. Meade (J. Amer. 22, 353).

Zur Untersuchung von Zinkstaub versetzt A. Fränkel (M. Wien. 1900, 161) 1 g der Probe mit Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure und titrirt das überschüssige Chromat mit Jodkalium zurück.

Verordnung vom 6. Februar 1900 betr. die Einrichtung und den Betrieb der Zinkhütten. Der Bundesrath hat auf Grund der §§ 120e und 134a der Gewerbeordnung folgende (gekürzt) Vorschriften erlassen:

§ 1. Die Räume, in denen Zinkerz calcinirt oder geröstet oder Rohzink durch Destillation gewonnen wird, müssen geräumig, hoch und so eingerichtet sein, dass in ihnen ein ausreichender beständiger Luftwechsel stattfindet. Sie müssen mit einem ebenen und festen Fussboden versehen sein, der eine leichte Beseitigung des Staubes auf feuchtem Wege gestattet. Die Wände müssen, um eine Staubansammlung zu vermeiden, eine ebene Oberfläche haben; sie müssen, soweit sie nicht mit einer abwaschbaren Bekleidung oder mit einem Oelfarbenanstriche versehen sind, mindestens einmal jährlich mit Kalk frisch angestrichen werden. Das Dachgebälk und die Kappen der Destillationsöfen sind mindestens einmal jährlich von Staub gründlich zu reinigen. — § 2. In den im § 1 bezeichneten Räumen muss in der Nähe der Arbeitsstellen gutes, gegen Eindringen von Staub geschütztes Trinkwasser in reichlichen Mengen für die Arbeiter derart bereitgehalten werden, dass sie es jederzeit bequem erreichen können, ohne ins Freie zu treten. In der Nähe der Oefen, sowie in den Röschen sind Einrichtungen zum Besprengen des Fussbodens anzubringen. Der Fussboden in den im § 1 bezeichneten Räumen ist mindestens einmal täglich feucht zu reinigen. — § 3. Die Zerkleinerung der Zinkerze darf nur in Apparaten erfolgen, die so eingerichtet sind, dass das Eindringen von Staub in die Arbeitsräume verhindert wird. — § 4. Die Röstöfen sowie die Calciniröfen sind mit wirksamen Abzugsvorrichtungen für die entweichenden Gase zu versehen. Der Arbeitgeber ist dafür verantwortlich, dass die Wirksamkeit der Abzugsvorrichtungen während des Ofenbetriebes nicht unterbrochen wird. — § 5. Die zum Beschicken der Destillationsöfen bestimmten Erze dürfen zur Vermeidung der Staubbildung

nur in angefeuchtetem Zustande vor den Ofen gelagert, mit anderem Material gemischt und in die Oefen eingeführt werden. Diese Vorschrift bleibt ausser Anwendung, soweit in einer Zinkhütte grosse sog. schlesische Muffeln im Gebrauche sind. — § 6. Staub, Gase und Dämpfe, die den Destillationsöfen entweichen, müssen durch wirksame Einrichtungen möglichst nahe an der Austrittsstelle abgefangen und zum Hüttenraume hinausgeführt werden. Durch geeignete Abführungsvorkehrungen muss auch das Eindringen der Feuerungsgase in den Hüttenraum thunlichst verhindert werden. — § 7. Die Räumasche darf nicht in den Hüttenraum gezogen werden; sie muss in geschlossenen Kanälen unter den Oefen aufgefangen und aus diesen Kanälen unmittelbar in Wagen entleert werden, die sich in Gängen (Röschen) unterhalb der Destillationsräume befinden. — § 8. Das Sieben und Verpacken der bei der Zinkdestillation gewonnenen Nebenproducte (Poussière, Flugstaub) darf nur in einem besonderen, von anderen Arbeitsräumen getrennten Raume ausgeführt werden, der den Vorschriften des § 1 entspricht. Das Sieben darf nur in Apparaten vorgenommen werden, die so eingerichtet sind, dass eine Verstäubung nach aussen nicht stattfinden kann. — § 18. Neu zu erbauende Destillationsöfen, hinsichtlich deren gemäss §§ 16 ff., § 25 der Gewerbeordnung eine besondere Genehmigung erforderlich ist, müssen so angelegt werden, dass 1. vor ihren Beschickungsöffnungen ein lichter Raum von mindestens 6 m, bei Oefen, deren Beschickungsöffnungen sich gegenüberliegen, ein Zwischenraum von mindestens 10 m vorhanden ist; 2. die unter den Destillationsräumen befindlichen Gänge (Röschen) geräumig, im Scheitel mindestens 3,5 m hoch, hell und luftig sind.

Quecksilber.

Als Quecksilberland der Zukunft wird in englischen Zeitschriften Neu-Süd-Wales in Australien bezeichnet. Schon im J. 1841 wurde zum ersten Male in dem Thale eines durch seinen Goldgehalt frühzeitig beachteten Flusses, des Cudgegong River, Quecksilber gefunden, und bald entdeckte man auch das eigentliche Quecksilbererz, den Zinnober, in unmittelbarer Nähe. Die betreffende Gegend lag im westlichen Theile der Colonie, wo sich ein Theil der Goldfelder befindet.

Das Quecksilberhüttenwesen in Italien beschreibt V. Spirek (Bergh. J. 1900, 191; vgl. J. 1899, 220).

Die Quecksilbergewinnung in Californien. G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1900, 95) bespricht eine Abhandlung von Symington in „Mineral Industry“ Bd. 7. Darnach ist es dort am vortheilhaftesten alle Erze in Schüttröstofen zu verarbeiten. Fig. 78 bis 80 (S. 210) zeigen Ofen und Condensator in Oat Hill. Die Hüttenerze werden bei der Grube über ein Gitter mit 3,8 cm weiten Zwischenräumen gestürzt, der Rückhalt desselben wird in einem Steinbrecher auf ein Korn von 3,8 cm zerkleinert. Sowohl der Durchfall des Sturzgitters als auch das zerkleinerte Gut werden zu dem an einer Lehne gebauten Ofen gebracht und hier in einen auf dem obersten Punkte der Anlage aufgestellten Erzvorrathskasten gestürzt. Derselbe ist 7,62 m lang, etwa 2,6 m weit und vorne 3,05 m hoch. Zum Entleeren besitzt der Erzkasten 8 schieberartige Thüren, welche mit Hilfe von Hebeln geöffnet werden. Unter dem Kasten erstreckt sich ein 7,62 × 7,62 m grosser Erztrockenboden mit 4 Laufbühnen, die dem Arbeiter beim Ausbreiten der Erze als Stand-

ort dienen. Unter dem, allem Anschein nach aus Eisenblechen hergestellten Trockenboden ist eine Dampfleitung gelegt. Da sich aber $^2/_3$ des ganzen Trockenbodens über dem ersten und daher heissesten Condensator (Condensationskammer) erstreckt, so ist nur selten der Dampf zum Trocknen der Erze nothwendig. Durch diese Anordnung des Trockenbodens wird daher zumeist ein Kühlen des ersten Condensators herbeigeführt. Am unteren Ende des Trockenbodens befinden sich 8 Stück ähnlich wie bei dem Erzvorrathskasten construirte Thüren, die in eine kurze angesteckte Rinne öffnen, von welchen die Erze

Fig. 78.

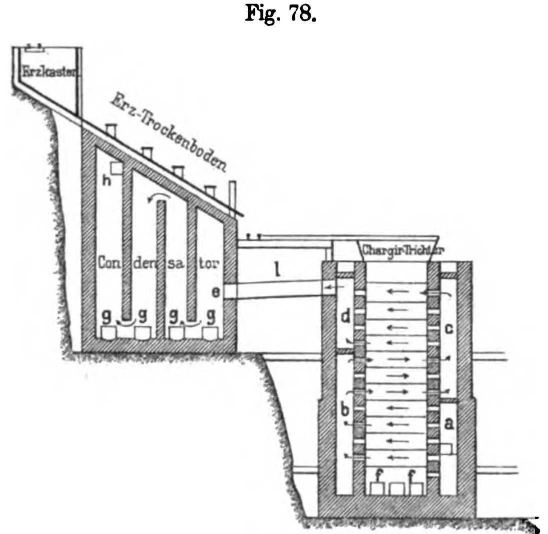


Fig. 79.

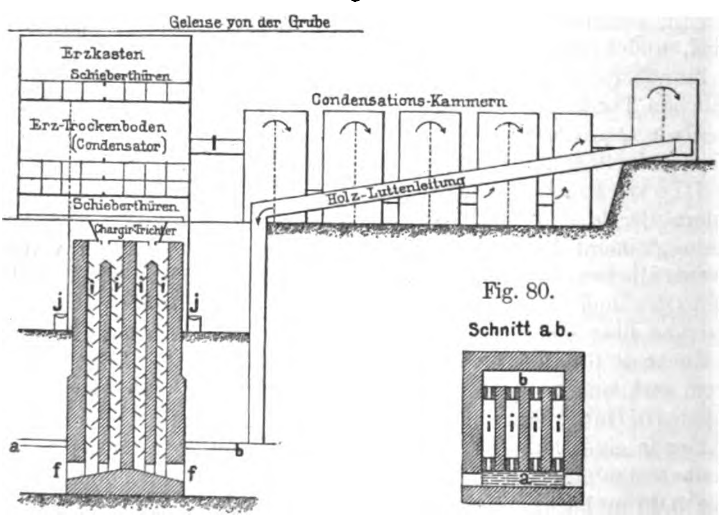


Fig. 80.

Schnitt a b.

in die vorgestellten Hunde gezogen werden. Mit Hilfe einer Drehscheibe werden die letzteren auf ein über dem Ofen laufendes Geleise gebracht

und hier in den Ofentrichter entleert. Der Ofen hat einen Fülltrichter, der unten 2 über die ganze Länge des Röstraumes laufende Längsschlitze besitzt. Als Verschluss dieser Oeffnungen dienen Schieber, welche durch Hebel bethätigt werden. Der Trichter wird stets voll gehalten, wodurch ein dichter Abschluss des Ofens und gleichzeitig ein Vorwärmen der Erze erreicht wird. Gegichtet wird stündlich, und zwar beträgt die durch beide Schlitze in den Ofen eingelassene Erzung 2 t. Das Ofenmassiv ist 6,71 m lang, 4,88 m breit und 11,28 m hoch. Die Feuerung des Ofens besteht aus einem der ganzen Breite des Ofens nach sich ziehenden Planroste *a*, welcher von beiden Seiten beschickt wird. Der Brennstoffverbrauch für 24 Stunden beträgt 8,9 cbm Brennholz. Den Hauptbestandtheil des Ofens bilden die 4 schachtförmigen Röstkammern *i* von gleicher Grösse und gleicher Construction. Die in denselben wechselständig angebrachten Platten aus feuerfestem Thon sind auf ihrem oberen Theile durch eigenartig geformte und aus dem Mauerwerk herausragende Formatsteine und auf dem unteren durch feuerfeste und auf der nächst unteren Platte aufliegende Ziegel unterstützt. Die Weite der durch 2 gegeneinander geneigte Platten gebildeten Oeffnung ist durch die Korngrösse der zu verhüttenden Erze bedingt. Die Thonplatten schliessen mit der wagrechten Ebene gewöhnlich den Winkel von 45° ein. — Es kann aber bei einer und derselben Korngrösse die Weite der vorerwähnten Oeffnung in gewisser Grenze wechseln, wodurch ein Mittel zur Aenderung der Leistungsfähigkeit des Ofens geboten ist. In Oat Hill beträgt diese Entfernung der unteren Kante einer Platte von der Oberfläche der nächstfolgenden Platte 15 cm. In jeder der vorhandenen Röstkammern befinden sich 24 Platten. Die ausgebrannten Erze (Rückstände) werden nach je 15 Minuten durch auf jeder Längsseite des Ofens vorhandene 3 Ziehöffnungen *f* in vorgestellte Hunde gezogen. Die genannten Oeffnungen liegen etwa 1,52 m unter dem Niveau des Rostes; durch diese Lage wird eben eine Strömung der atmosphärischen Luft durch die vor der Ziehöffnung angelangten Rückstände bewerkstelligt. Hierdurch werden dieselben abgekühlt und die Arbeit des Ziehens der ausgebrannten Erze wird erleichtert, welchen Zweck auch der schiefe Boden der Oeffnungen verfolgt. Nach dem Ziehen der Rückstände rutscht das Material von den über den Ziehöffnungen befindlichen Platten herab, und auf diese wieder von den nächstfolgenden Platten und so weiter, bis sich die rutschende Bewegung der Erze durch den ganzen Ofen bis zu dem Gichttrichter verpflanzt. Der Fassungsraum des Ofens beträgt 40 t, und da in 24 Stunden 50 t Erze durchgesetzt werden, so geht daraus hervor, dass dieselben vom Gichten bis zum Ziehen im Ofen rund 20 Stunden verbleiben. Gegenüber dem Feuerraum *a* befindet sich an der anderen Ofenseite die Flugstaubkammer *b*. Zwischen beiden sind die 4 Röstkammern *i*, welche natürlich der ganzen Ofenhöhe nach oben ziehen. Ueber dem mit feuerfesten Platten bedeckten oder überwölbten Feuerraum *a* liegt die zweite Kammer *c* und dieser gegenüber an der anderen Ofenseite oberhalb der Kammer *b* ist die Kammer *d* situirt.

Durch diese Anordnung der Kammern ist die Aenderung der Zugrichtung der Feuer- und Röstgase ermöglicht, welche dadurch gezwungen werden, sich in einer Schlangenlinie durch den Ofen zu bewegen. Aus dem Feuerraum ziehen die Gase durch mehrere Feuerlöcher durch den Ofen, dann durch ähnliche in der zweiten Quermauer hergestellte Oeffnungen in die Kammer *b*, von da auf ähnliche Weise durch den mittleren Theil des eigentlichen Röstraumes in die Kammer *c* und von hier schliesslich durch den oberen Theil des Röstraumes in die Kammer *d*. — Bei gefülltem Ofen wird der durch die Entfernung der unteren Kante einer jeden Platte von der Oberfläche der nächstfolgenden Platte gebildete Spalt durch die zu röstenden Erze geschlossen, und es entsteht hierdurch ein von der Erzoberfläche einer Platte, der unteren Fläche der nächst oberen Platte und der Scheidemauer gebildeter Kanal, durch welchen die Feuer- und Röstgase in oben geschilderter Weise durch den Röstraum streichen. Das Ausbrennen der Erze soll in dem Ofen vollkommen sein, so dass in den Brennrückständen nur in den seltensten Fällen Spuren von Quecksilber nachweisbar sind. Als die für eine gute Arbeit beste Temperatur wird Kirschrothglut angegeben. Da das Quecksilber bei 360° verdampft, so erscheint es angezeigt, die Temperatur nicht viel höher zu halten, weil sonst der Brennstoffverbrauch unnützer Weise erhöht und die Condensation erschwert wird. Gegenüber den zur Wendung der Gase dienenden Löchern in den beiden inneren Quermauern befinden sich in den äusseren Ofenmauern entsprechend grosse Schaulöcher, durch welche nicht nur der Vorgang im Inneren des Ofens beobachtet werden kann, sondern auch eventuelle Verstopfungen und Hindernisse im Rutschen der Erze durch eine eingetriebene Eisenstange beseitigt werden können. Ueber dem Ofen befindet sich ein leichtes offenes Blechdach. — Beim Durchgange durch den Ofen verlieren die Erze etwa 10 Proc. ihres Gewichtes, welcher Gewichtsverlust bis zu einem Quecksilberhalte von 1 Proc. nahezu gleich bleibt. Sind die zu verhüttenden Erze reicher an Pyriten, so wird der früher für 24 Stunden angegebene Brennstoffverbrauch wesentlich vermindert. In einem solchen Falle kommt man oft mit 3,37 cbm Brennholz für eine Durchsetzmenge von 40 t (in 24 Stunden) aus. Es sollen aber auch mitunter Erze zur Verhüttung gelangen, in welchen soviel Pyrite enthalten sind, dass sie fast ohne jedweden Brennstoffaufwand verarbeitet werden können. — Aus der letzten Kammer *d* werden die Ofengase durch zwei gusseiserne Röhren bez. Lutten *l* zu dem Condensator fortgeführt. Diese Lutten sind 3,66 m lang und im Querschnitt 76 × 76 cm gross. Sie fallen schwach dem Condensator zu. In Oat Hill werden zur Condensation der Ofengase nur gemauerte Kammern verwendet. Die Einrichtung der ersten Condensationskammer ist aus der Fig. 78 ersichtlich. Durch eine Längsmauer und 3 Quermauern wird die Kammer in 8 kleinere Räume abgetheilt. In diesen Scheidemauern befinden sich abwechselnd oben und unten Verbindungsöffnungen, wodurch die Gase veranlasst werden, sich durch die einzelnen Räume im Schlangenwege zu bewegen. Sie

treten durch die Lutten *l* in die Condensationskammer ein und verlassen dieselbe bei *h*, wo sie durch eine gleiche, aber kürzere Lutte *l* in die erste Kammer der aus 6 Stück bestehenden Kammerreihe einströmen. Jede dieser Kammern ist durch eine Scheidemauer in zwei Räume eingetheilt und die Verbindung derselben untereinander durch die kürzeren Lutten *l* derart hergestellt, dass den Gasen in der ganzen Reihe ebenfalls die Bewegung im Schlangenwege ertheilt wird. Aus der letzten Kammer streichen die Gase durch eine Holzluttenleitung, die zunächst auf eine Länge von 18,3 m in der Richtung gegen den Ofen ein schwaches Gefälle besitzt, sodann aber ungefähr 9,15 m senkrecht herabfällt. Hierauf macht sie zwei rechtwinkelige Biegungen, worauf sie auf 12,19 m bis zum Saugventilator aufsteigt. Vom Ventilator werden schliesslich die abgekühlten Gase durch eine 6 m hohe und eine 76 $\times$ 61 cm grosse Lutte in die Atmosphäre ausgeblasen. Der Boden der Condensationskammern ist mit Cementpflaster versehen, welches in jeder Abtheilung zum besseren Abfliessen des condensirten Quecksilbers etwas concav geformt ist. Aus demselben Grunde besitzt dasselbe ein schwaches Gefälle in der Richtung gegen die Einsteigthüren *g*, welche aus Blech hergestellt und mit Thon abgedichtet sind. Das condensirte Quecksilber fliesst beständig durch die Tröge *j* ab. — Die Kammern werden wöchentlich gekehrt, wobei täglich 2 bis 3 Abtheilungen in Arbeit genommen werden, die dann in einer Woche wieder an die Reihe gelangen. In der ersten Abtheilung der ersten Condensationskammer erhält man nur wenig metallisches Quecksilber, während in den folgenden Abtheilungen die Menge des condensirten Quecksilbers beständig zunimmt, bis sie in der letzten Abtheilung ihr Maximum erreicht. In der Reihe der kleineren Condensationskammern nimmt die Bildung des metallischen Quecksilbers wieder stufenweise ab, und in der letzten Kammer wird nur selten Metall erhalten. Dasselbe gilt von der Luttenleitung. Die gesammte Condensationseinrichtung besitzt einen Inhalt von 350 cbm mit einer Kühloberfläche von 1133 qm, wobei der Gasstrom einen Weg von 122 m zurückzulegen hat.

Ermittelung geringer Mengen Quecksilber. Nach F. Janda (Oesterr. Bergh. 1900, 303) gehen in einer Quecksilberhütte, wo jährlich etwa 80 000 t Brennrückstände mit nur 0,002 Proc. Quecksilberhalte abgestürzt werden, dennoch 16 hk Quecksilber in dieser Weise verloren. Dieser Verlust durch Verbleiben des Quecksilbers in den Brennrückständen ist sehr wichtig zu bestimmen, wenngleich dieselben nur noch sehr kleine Mengen oder Spuren erhalten mögen. Es ist nicht möglich, vollkommen gleichhaltige Aufbereitungsproducte zu liefern, die zwischen die armen Zeuge gerathenen, reichen Erzstücke brennen nicht vollkommen aus. Im Vergleich zur grossen Masse der verhütteten Brennzeuge kann doch nur eine kleine Probemenge genommen werden. Ist die zur Analyse gelangende Probe auch als Durchschnittsprobe sorgfältigst gezogen, so dürfte es dennoch mehr oder minder dem Zufalle überlassen werden, ob das Analysenmaterial gerade

ein grösseres Erzkörnchen enthält oder nicht. Der richtige Quecksilberbefund sei beispielsweise 0,2 mg in 100 g Probe; durch Zufall kann es geschehen, dass man aber ein Erzkörnchen von 0,2 mg mehr in dem Muster übernommen hat und so ein um 100 Proc. falsches Resultat erhält, ebenso wie auch der gegentheilige Fall eintreten kann. Aus diesem Grunde ist die „doppelte Probenahme" der grobkörnigen oder zerschrotenen Brennrückstände zu bewerkstelligen, und es kann in Folge dessen, wenn die Voruntersuchungsprobe einen wägbaren Quecksilberhalt anzeigt, das andere Probematerial probirt werden, um einer irrigen Beurtheilung vorzubeugen, falls dem einen Probemateriale ein Stückchen unausgebrannten Erzes zufällig beigemengt gewesen sein sollte. — Für Quecksilber ist bei der Einwage von 10 g, welche Menge leicht und bequem einzuwägen und zu analysiren ist, der Halt von 0,005 Proc. noch gewichtsanalytisch mittels der Golddeckelprobe bestimmbar; bei einem Halte von 0,003 Proc. ist der Belag schon kaum zu erkennen, deshalb kann man die Angabe „Spuren" mit 0,002 Proc. annehmen; unter 0,002 Proc. nimmt man Null und erst den Halt von 0,003 Proc. aufwärts schreibt man in Ziffern aus. So wird das arithmetische Mittel der Bestimmungen Spuren, 0,01 und Null ergeben:

$$(0{,}002 + 0{,}01 + 0):3 = 0{,}004 \text{ Proc. Hg.}$$

Zur genauen Bestimmung sehr kleiner Quecksilbermengen werden mehrere Proben, etwa 10 zu je 10 g Einwage allmählich unter einem und demselben Golddeckel je 10 Minuten geglüht. Die Bestätigungsreaction bei Quecksilber wird mittels Kaliumjodids ausgeführt.

Sonstige Metalle.

Behandlung gemischter Erze. Wenn nach G. de Bechi (D. R. P. Nr. 109 152) die J. 1898, 184 besprochenen Erze Zinn enthalten, so findet sich dasselbe schliesslich in Form von Zinndioxyd beim rückständigen Bleisulfat und muss vor der Verhüttung desselben zu Blei entfernt werden. Man behandelt daher das gesammte Gemisch mit Natronlauge oder erhitzt in einem passenden Ofen bei Luftabschluss das Röstgut mit festem Natriumhydrat und unterwirft dasselbe einer nachfolgenden Auslaugung mit Wasser. Die erhaltene wässerige Lösung von Natriumstannat kann mit Kalk behandelt werden; es entsteht unlösliches Calciumstannat, und das regenerirte Natriumhydrat kehrt in den Process zurück. — Oder es wird die wässerige Natriumstannatlösung mit Kohlensäure behandelt, wodurch die Zinnsäure niedergeschlagen wird. Die verbleibende Natriumcarbonatlösung wird nach bekannten Methoden auf Natriumhydrat verarbeitet. Das nacheinander mit Salzsäure und Natron behandelte Röstgut enthält der Hauptsache nach nur Bleiverbindungen; es wird mit den nöthigen Zusätzen nach bekannten Methoden verhüttet. Vorhandene Edelmetalle legiren sich dabei mit dem Blei und können nachträglich aus demselben abgeschieden werden.

Zur Herstellung von Silicium wurde nach B. Scheid (D. R. P. Nr. 108 817) eine Mischung von Carborundum mit Kieselsäure benutzt und daraus glatt metallisches Silicium nach folgender Gleichung erhalten:

$$2SiC + SiO_2 = 3Si + 2CO.$$

Werden z. B. bei einem Strom von etwa 38 bis 45 Volt und etwa 500 bis 600 Amp. 80 Th. SiC mit 60 Th. reiner Kieselsäure bei der Temperatur des elektrischen Bogens erhitzt, so entsteht metallisches Silicium in Brocken oder Knollen, die bei Verwendung eisenfreier Materialien, nach Entfernung der mechanisch anhaftenden Mischung, abgesehen von einem geringen Kohlenstoff- bez. Graphitgehalt rein sind und aus metallischem Silicium bestehen. Erhalten werden dabei etwa 20 bis 35 g metallisches Silicium für 1 Kilowattstunde aufgewendeter Energie. — Es kann auch mit etwas niederer oder höherer Spannung gearbeitet werden, ebenso auch mit weit höherer Stromstärke, z. B. 3000 bis 6000 Amp., ohne wesentliche Aenderung der Ausbeute, wenn im Uebrigen nur entsprechende Vorsichtsmaassregeln gegen die Verflüchtigung des vorhandenen gebildeten Siliciums, wie geeignetes Ansammlungsmittel für das entstehende Silicium, passende Anordnung der Elektroden, sowie zweckmässige Ofenconstruction inne gehalten werden. Ein Hauptumstand spielt hierbei die Stromdichte, die am besten auf etwa 1 Amp. auf 1 qmm Elektrodenquerschnitt gehalten wird. Doch muss bei Verwendung von Kohlen mit grösserem Querschnitt eine geringere Stromdichte aufgewendet werden als bei Verwendung kleinerer Kohlen, bei denen man etwa 2 Amp. auf 1 qmm Querschnitt geben kann. Selbstverständlich ist es gleichgültig, ob Wechsel- oder Gleichstrom bei dem Process verwendet wird, ebenso gelangt man sowohl mit Lichtbogenerhitzung, als auch, wenn man nach dem Princip der Widerstandserhitzung verfährt zum Ziele. In letzterem Falle wird die Mischung von SiC und SiO_2 der in Berührung mit einem elektrisch erhitzten Widerstande erzeugten Hitze ausgesetzt. Für die Erzielung der zur Reaction erforderlichen hohen Temperatur kann an Stelle der Elektricität auch eine andere geeignete Wärmequelle benutzt werden. Man kann auch an Stelle der reinen SiO_2 saure oder neutrale Silicate der Alkalien, Erdalkalien und Erden verwenden, allein oder in Verbindung mit SiO_2 z. B., gemäss der Gleichung:

$$4SiC + Na_2Si_3O_7 = Na_2SiO_3 + 4CO + 6Si,$$

bez.

$$6SiC + Na_2Si_3O_7 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + 6CO + 9Si$$

oder

$$2SiC + 3Na_4SiO_4 = 2Na_6SiO_5 + 2CO + 3Si,$$

bez.

$$4SiC + 3Na_4SiO_4 + SiO_2 = 2Na_6SiO_5 + 4CO + 6Si.$$

Man kann sogar die Bildung der Silicate der Alkalien, Erdalkalien und Erden im elektrischen Ofen selbst stattfinden lassen, indem man die zur Entstehung von sauren oder neutralen Silicaten erforderlichen Ge-

wichtsmengen, z. B. von 42,7 Th. calcinirter Soda und 75 Th. SiO_2 zur Bildung eines sauren Silicats von der Formel $Na_2Si_3O_7$ bez. von 115,2 Th. Soda und 32,6 Th. SiO_2 zur Bildung eines neutralen Silicats der Zusammensetzung Na_4SiO_4 zugibt. Am praktischsten hat sich die Verwendung von reiner SiO_2 im Gemisch mit saurem Wasserglas, z. B. der Formel $Na_2Si_3O_7$ entsprechend, erwiesen, um die bei alleiniger Anwendung von SiO_2 sehr lästige Brückenbildung zu verhüten.

Zur Herstellung von krystallisirtem Silicium setzt B. Scheid (D. R. P. Nr. 112 800) zu der nach der Gleichung

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

sich berechnenden Menge von 60 g Kieselsäure und 24 g Kohle 5 bis 30 Proc. vom Gewichte der angewendeten Kieselsäure, eines sauren, neutralen oder basischen Silicats der Alkalien, Erdalkalien oder Erden, indem er die feinst gepulverten Rohstoffe, Quarz und Kohle, und z. B. saures Wasserglas in obigen Mengenverhältnissen aufs Innigste mischt; z. B. werden 60 k Quarz, 24 k Kohle mit 3 bis 18 k eines Natronwasserglases von der Formel $Na_2Si_3O_7$ entsprechend einem Gehalte von etwa 75 Proc. SiO_2 und 25 Proc. Na_2O in einer Kugelmühle aufs Innigste vermischt. Man kann auch ohne Beeinflussung des Resultates neutrale, z. B. nach der Formel Na_4SiO_4, oder auch basische nach der Formel Na_6SiO_5 zusammengesetzte Silicate verwenden; ebenso kann man die sauren, neutralen oder basischen Silicate der Erdalkalien oder Erden, z. B. des Aluminiums, mit gleich gutem Erfolg anwenden. Am vortheilhaftesten hat sich beim praktischen Ofenbetrieb die Verwendung eines sauren Wasserglases von angegebener Formel $Na_2Si_3O_7$ erwiesen, und zwar im Verhältniss eines Zusatzes von 6 bis 8 k dieses Wasserglases zu 60 k Quarzmehl und 24 k Kohle. — Man kann auch einen grösseren Zusatz des Silicats unter gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute an Silicium verwenden, doch wirkt dann ein theilweises Verdampfen der Alkalien sehr lästig und störend, so dass obige Mischung empfohlen werden kann, ohne dass jedoch die dort gegebenen Zahlenverhältnisse als bindend und für den praktischen Gebrauch allein geeignet angesehen werden sollen. Durch diesen Zusatz eines Silicats wird einerseits erreicht, dass das gebildete Silicium im Augenblicke seines Entstehens von der Silicatschmelze aufgenommen und, ohne dass es selbst oder das geschmolzene Silicat irgend eine Wirkung aufeinander ausüben, dadurch vor der Verflüchtigung geschützt wird. Der Siliciumdampf geräth nämlich im Augenblicke der Bildung aus dem Bereiche der Elektrode bez. des Lichtbogens und wird von der es umgebenden flüssigen Silicatschmelze, die eine weit niederere Temperatur als die benachbarte Lichtbogenzone hat, condensirt und aufgenommen, so dass eine Verflüchtigung des Siliciums hintangehalten und dasselbe in der als Aufsaugemittel angewendeten Silicatschmelze angesammelt bez. angereichert wird, wenn man nur Vorsorge trägt, dass stets eine genügende Menge des Ansammlungsmittels sich in der Nähe der Lichtbogensphäre vorfindet. Die Stromausbeute wird so um das acht- bis zehnfache und mehr gesteigert.

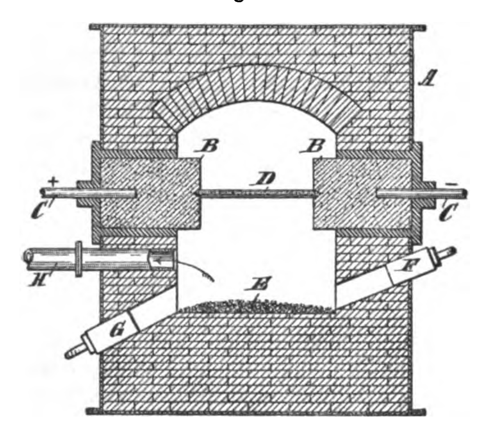
Andererseits wird durch den Zusatz eines Silicats die gleichzeitige Bildung des Siliciumcarbids vermieden, da der zugesetzte Kohlenstoff, falls er auf seinem Wege nicht auf ein Kieselsäuretheilchen trifft, keine Gelegenheit findet, sich mit dem gebildeten Silicium zu Siliciumcarbid zu vereinigen, indem erstlich das Silicium sofort von dem Silicat aufgenommen, etwa gleichzeitig entstehendes Carbid aber augenblicklich durch dieses unter Reduction des Alkalioxydes des Silicats zu Alkalimetall, das seinerseits nun wieder einem äquivalenten Theil der Kieselsäure des Silicats zu Silicium reducirt, zerlegt werden wird, so dass als Endproducte Silicium und entweichendes Kohlenoxyd (CO) auftreten. Ferner wird aber auch ein localer Ueberschuss von Kohlenstoff durch das zugesetzte Silicat sofort unschädlich gemacht bez. oxydirt. Ausserdem wird die Entmischung des Gemenges von SiO_2 und Kohlenstoff durch den Zusatz der sauren, neutralen oder basischen Silicate gänzlich verhütet, da der Kohlenstoff durch die sinternde bez. leicht schmelzende Silicatmasse eingehüllt und an der Verflüchtigung gehindert wird; auch bei Unterbrechung des Betriebes kann also das schon in Reaction gewesene Rohmaterial wiederum benutzt werden. — Für die Erzielung der zur Reaction erforderlichen hohen Temperatur kann sowohl nach dem Principe der Lichtbogen, als auch dem der Widerstandserhitzung gearbeitet werden; selbstredend ist es gleichgültig, ob Wechsel- oder Gleichstrom bei dem Processe verwendet wird, ebenso kann an Stelle Joule'scher Wärme auch eine andere geeignete Wärmequelle benutzt werden. Die Silicate durch andere Verbindungen zu ersetzen ist nicht angängig, da die Haloidsalze durch die überaus leichte Verdampfbarkeit jeden Grossbetrieb unmöglich machen und die Sauerstoffsalze entweder wie die des Schwefels und Phosphors mit Silicium sehr leicht flüchtige Verbindungen eingehen oder wie die der Borsäure mit Silicium für die Technik werthlose Körper bilden.

Diaphragma für feurigflüssige Elektrolyse. Nach J. D. Darling und Ch. L. Harrison (D. R. P. Nr. 115 746) wird ein gutes, dauerhaftes Diaphragma für geschmolzene Elektrolyte wie Hydroxyde, Haloidverbindungen, Nitrate, Sulfate oder dergl. aus Portlandcement hergestellt, dem ein hitzebeständiges Oxyd zugesetzt wird, welches mit dem geschmolzenem Elektrolyten keine Verbindung eingeht und auch selbst in seiner Gegenwart nicht schmilzt. Es wurde beobachtet, dass, wenngleich Diaphragmen aus Portlandcement allein durch die genannten Elektrolyte, z. B. Natriumhydroxyd, sofort zum Schmelzen gebracht wurden, diese Wirkung dadurch vollständig beseitigt wird, dass man dem Portlandcement Oxyde von der angegebenen Beschaffenheit zusetzt. Wird Magnesit bei Rothglut gebrannt, so geht er in Magnesiumoxyd in Form harter dicker Brocken über. Diese werden fein gemahlen, so dass das erhaltene Pulver durch ein Sieb von 20 Maschen, nicht aber durch ein solches von 30 Maschen hindurchgeht. Ein Gemenge von gleichen Raumtheilen dieses Pulvers und Portlandcement wird mit Wasser angemacht und zwischen den Diaphragmawänden erstarren gelassen. Man

erhält so eine sehr dauerhafte Füllung, die gegen die Einwirkungen des Elektrolyten und der Hitze nahezu gänzlich unempfindlich ist. Diese Masse kann im Diaphragma oben durch eine Lage von reinem Portlandcement abgedeckt werden. Es ist aber festzuhalten, dass nicht nur in der angegebenen Weise behandelter Magnesit in Verbindung mit Portlandcement für die vorliegenden Zwecke geeignet ist, sondern dass dies bei jedem Oxyd der Fall ist, das mit dem geschmolzenen Elektrolyten keine Verbindung eingeht, in seiner Gegenwart nicht geschmolzen wird, und an sich die Neigung des Cements, in der Hitze zu zerspringen, nicht vergrössert.

Elektrischer Schmelzofen. Nach Angabe der Electric Reduction Cp. (D. R. P. Nr. 107 736) wird die Wärme dadurch entwickelt, dass der Strom einen in seiner ganzen Länge zusammenhängenden hohen Widerstand, z. B. eine Kohlenstange durchfliesst, die ausser Berührung mit dem zu behandelnden Gut, d. h. frei im Raume angeordnet ist, so dass die Wärmeübertragung durch Bestrahlung der unbedeckten Beschickung stattfindet. Der Ofen besteht in einer aus geeignetem feuerbeständigen Material (Scharmotte, Kohle u. s. w.) aufgebauten Kammer, zweckmässig mit gewölbter Decke. In zwei gegenüberstehende Wände der Kammer sind Kohlenblöcke B (Fig. 81) eingebaut und zwischen diesen ist leitende Verbindung durch eine Kohlenstange D hergestellt, welche bei der Einleitung von Strom durch ihren Widerstand als Wärmeentwickler wirksam wird. Die Blöcke B sind durch Leiter C C in Verbindung mit der Stromquelle. Die Beschickung E ruht unmittelbar auf der Ofensohle; ihre Einfuhr vermittelt der Einrutsch F. Das Product der Behandlung verlässt den Ofen durch den Auslass G. In geeignetem Abstande unterhalb der Widerstandskohle D ist ein Abzug H für die sich entwickelnden Gase vorgesehen; im Falle diese nutzbarer Natur sind, werden sie mittels Rohrleitung nach dem Verwendungs- oder Verarbeitungsort geleitet.

Fig. 81.



Erhitzungswiderstand für elektrische Schmelzöfen von G. Brandt (D. R. P. Nr. 110 614) besteht aus einem langen, breiten und dünnen, eventuell gelochten Kohlenband. Durch diese Form soll gegenüber den sonst angewandten Rundstäben oder Röhren durch eine möglichst grosse Oberfläche bei demselben Querschnittsverhältniss zur Stromstärke die grösste Wärmewirkung erzielt werden.

Metalllegirungen aus einem Schwermetall und einem Alkali- bez. Erdalkali-Metall sollen nach Ch. E. Acker (D. R. P. Nr. 110 548) dadurch hergestellt werden, dass bei der Vorüberführung des als Kathode dienenden geschmolzenen Schwermetalles an den Anoden dieses Schwermetall derart geführt wird, dass die auf der wagrechten Oberfläche in Folge der elektrolytischen Wirkung gebildete Legirung sofort nach ihrer Entstehung weg- und in einen mit dem Elektrolysirungsraum communicirenden Raum geführt wird, wo das alkalireichere Metall sich über dem schwereren, alkaliärmeren Metall in Folge des verschiedenen specifischen Gewichtes überschichten wird, derart, dass dieses schwerere Metall in den communicirenden Schwermetallraum des Zersetzungsbehälters zurückwirken kann, um alsdann wieder an die wirksame Oberfläche der Kathode geführt werden zu können. Sorgt man nun dafür, dass in dem Elektrolysirungsraum die geschmolzene Schicht des zu zersetzenden Leichtmetallsalzes und die darunter befindliche Schicht des geschmolzenen Schwermetalls durch entsprechende Zuführung beider Materialien möglichst gleich hoch bleiben, und dass in dem mit dem Zersetzungsraum communicirenden Schichtungsraum an entsprechender Höhe ein Ueberlauf angeordnet wird, so erreicht man, dass auch in dem Schichtungsraum in dieser Höhe des Ueberlaufs sich eine Legirung von annähernd gleichem specifischen Gewicht, also auch gleichem Leichtmetallgehalt befinden und hier abfliessen wird, weil der Flüssigkeitsdruck in diesem Schichtungsraum dem, wie soeben erläutert, in dem Zersetzungsraum zweckmässig gleichmässig gehaltenen Flüssigkeitsdruck entsprechen muss.

Zur Gewinnung von Platin aus seinen Erzen auf elektrolytischem Wege werden nach F. Zürn (D. R. P. Nr. 107 525) die Erze als Elektroden in einem aus einer Lösung von kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammoniak bestehenden Bade der Einwirkung eines Wechselstromes unterworfen. Das metallische Platin wird hierdurch in verschiedene lösliche und unlösliche kohlensauren Salze übergeführt, die alsdann in Platinschwamm verwandelt oder sonst in beliebiger Weise weiter verarbeitet werden können.

Silicide des Calciums, Baryums und Strontiums, $CaSi_2$, $BaSi_2$ und $SrSi_2$ wurden von Ch. S. Bradley (Chem. N. 82, 150) im elektrischen Ofen hergestellt; z. B.:

$$BaCO_3 + 2SiO_2 + 7C = BaSi_2 + 7CO.$$
$$BaO + 2SiO_2 + 5C = BaSi_2 + 5CO.$$

Die Silicide sind weiss oder bläulich-weiss von metallischem Aussehen; sie haben krystallinischen Bruch, oxydiren sich langsam an der Luft, rascher beim Erhitzen zu Siliciumdioxyd und Erdalkalioxyd. Durch Wasser zersetzen sich die Silicide unter Entwickelung von Wasserstoff, z. B.: $CaSi_2 + 6H_2O = Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 10H$. Calciumsilicid gibt mit verdünnten Säuren: $CaSi_2 + 2HCl = CaCl_2 + Si_2H_2$.

Zur Herstellung von Silicium leiten W. Hempel und von Haasy (Z. anorg. 33, 32) Fluorsilicium über erhitztes Natrium.

Das Reactionsproduct, ein Gemenge von Silicium, Fluornatrium und Kieselfluornatrium, wird mit der zur Umwandlung des Kieselfluornatriums in Si und NaF ausreichenden Menge Natrium und mit Aluminium in stark glühenden hessischen Tiegeln zusammengeschmolzen. Zur Abscheidung des Aluminiums behandelt man das Product mit Salzsäure. Bei grösseren Mengen Aluminium erhält man amorphes, sehr reactionsfähiges Silicium, bei geringeren Mengen viel des krystallirten, weniger activen Elements.

Untersuchung von Silicium. Nach B. Neumann (Chemzg. 1900, 869) wird die Probe zerrieben und dann fein gebeutelt. Man löst nun in einer 200 cc fassenden Silberschale 8 bis 10 g Aetznatron in ungefähr der 10fachen Menge Wasser und trägt in die heisse Lösung nach und nach 1 g (bei unreinen Sorten nur $^1/_2$ g) der Probe ein. Die Schale ist mit einem Uhrglase zu bedecken, da bei der heftigen Wasserstoffentwickelung ein Verspritzen der Flüssigkeit sonst nicht zu vermeiden ist. Man erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis eine Gasentwickelung nicht mehr erkennbar ist. Nach dem Verdünnen wird die Lösung durch ein aschenfreies Filter gegossen und so lange ausgewaschen, bis die alkalische Reaction verschwunden ist. Der Filterrückstand (A) enthält jetzt alle Verunreinigungen des Metalles, mit Ausnahme eines Theiles des Aluminiums, welches als Natriumaluminat in das Filtrat (B) gegangen ist. Den gut ausgewaschenen, schwarzen, grauen oder grünlichen Rückstand behandelt man auf dem Filter mit heisser Salzsäure, wodurch Eisen, Aluminium, Kalk und Magnesia in Lösung gehen. Eisen und Aluminium werden mit Ammoniak gefällt, abfiltrirt und das Filtrat wie üblich auf Kalk und Magnesia untersucht. Den Eisen- und Aluminiumniederschlag bringt man mit Salzsäure in Lösung und stellt diese vorläufig bei Seite (C). Den von Eisen, Aluminium und Kalk befreiten Rückstand (A) glüht man im Platintiegel und wägt ihn. Derselbe kann noch Ferrosilicium (Fe_2Si), freie Kieselsäure und Siliciumcarbid (SiC) enthalten; bei den auf chemischem Wege erzeugten Sorten besteht er meistens aus reiner Kieselsäure (mit Spuren von Silicium). Soll dieser Rückstand (A) weiter untersucht werden, so behandelt man denselben zur Zerstörung des Ferrosiliciums mit Königswasser; das Eisen geht in Lösung, wird im Filtrat wie üblich bestimmt, das Silicium bleibt als Kieselsäure im Rückstande und ist dann von der später bestimmten Kieselsäuremenge in Abzug zu bringen. Anstatt das Eisen zu bestimmen, stellt man bequemer die Gewichtsdifferenz des Rückstandes fest und raucht den letzteren mehrmals mit Flusssäure ab, wodurch alle Kieselsäure sich als Fluorsilicium verflüchtigt; zurück bleibt ein rother Beschlag von Siliciumcarbid. War die Probe nicht fein gebeutelt, so findet sich das unzersetzte Silicium jetzt bei dem Siliciumcarbid (es wird aber zum Theil von der Flusssäure angegriffen und auch verflüchtigt). Man erhält dann ein falsches Bild von der Reinheit des Metalles, da der Siliciumgehalt nur durch die Differenz bestimmt werden kann. Um nun das in dem Filtrat (B) befindliche Aluminium zu bestimmen, leitet man

entweder längere Zeit Kohlensäure in die warme Lösung ein, oder man übersättigt mit Salzsäure, gibt überschüssiges Ammoniak hinzu und kocht auf. In beiden Fällen fällt mit dem Aluminium viel Kieselsäure. Man saugt den Niederschlag mit der Pumpe ab, bringt denselben in eine Porzellanschale und macht durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure oder durch Erhitzen mit einem Gemisch von Salz- und Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen die Kieselsäure unlöslich. Nach erneutem Ansäuern und Aufkochen saugt man die Aluminium haltende Lösung ab und vereinigt sie mit der bei Seite gestellten Eisenlösung (C). Letztere muss aber vorher ebenfalls mit Salzsäure eingedampft werden, da sie immer Kieselsäure enthält. Man kann dieselbe aber auch mit in die Porzellanschale geben, wenn die Kieselsäure des Aluminium-Kieselsäureniederschlages unlöslich gemacht wird. Die vereinigte Eisen-Aluminiumlösung filtrirt man in einen 100 cc-Kolben, bestimmt in 50 cc durch Ammoniak Eisen + Aluminium und titrirt in der anderen Hälfte das Eisen. Da die Bestimmung des Aluminiums im Filtrat (B) sehr umständlich, die vorhandene Aluminiummenge aber immer nur sehr unbedeutend ist, so wird man in vielen Fällen diesen Theil des Aluminiums vernachlässigen können, ohne einen grossen Fehler in das Resultat zu bringen. Die Eisenlösung (C) ist aber auf alle Fälle erst von Kieselsäure zu befreien, bevor man zur Eisenfällung schreitet. — Proben von im elektrischen Ofen hergestellten Silicium des Handels hatten folgende Zusammensetzung:

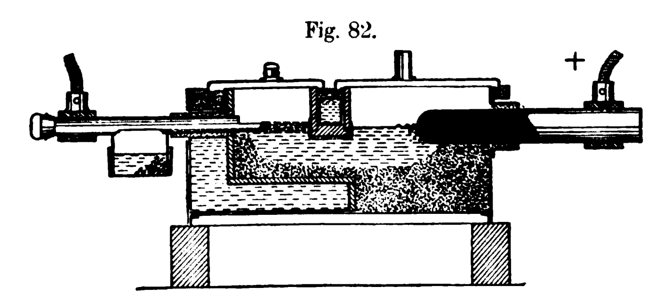
Nr.	Eisen	Aluminium	Calcium	Rückstand	Silicium	Rückstand besteht aus: Ferrosilicium	Kieselsäure	Siliciumcarbid
1	1,26	0,25	0,52	17,12	80,85	0,74	5,56	10,82
2	1,04	0,28	0,22	4,63	93,83	0,89	—	3,74
3	1,03	0,53	0,28	2,08	96,08	—	—	—
4	3,57	0,77	1,24	23,75	70,67	1,35	9,54	12,86
5	0,10	0,14	0,24	4,35	95,17	—	0,68	3,67
6	0,20	0,16	0,37	3,63	95,64	—	0,26	3,67
7	0,10	0,21	0,18	2,85	96,66	—	0.20	2,65
8	0,22	0,16	1,42	19,97	78,23	1,23	2,34	16,40

Natrium stellt die Chemische Fabrik Griesheim-Electron nach dem Verfahren von Rathenau (J. 1898, 259) her, Magnesium aus Carnallit nach einem geheimgehaltenen Verfahren.

Gewinnung von Alkalimetallen aus Alkalichloridschmelzen versuchte A. Fischer (Z. Elektr. 7, 349). Nach seinem Vorschlag wurden zwei Blechkasten gegen eine aus Steinen und Marmor gebildete Mittelwand gesetzt. Die Blechkasten waren an den dieser Mittelwand zugekehrten Seiten und oben offen. Auch war die Mittelwand so gebaut, dass beide Kasten in Verbindung standen. Die Oeffnung in der Mittelwand wurde von einem aus Marmorplatten gebildeten Troge oben bedeckt, in welch letzterem zur Erhaltung der Marmorplatten ein Kühlkörper eingesetzt war. Die Kathode bildete gleichzeitig das Ablaufrohr für das Natrium. Der Kathodenbehälter muss durch einen

Wassermantel gekühlt werden und ist mit dünnen Marmorplatten ausgekleidet, damit das Natrium nicht an die Metallwände tritt und diese als Kathoden mit einschaltet. Als anfangs ein nicht gekühlter Kasten angewandt wurde, bahnte sich die Schmelze nach einigen Stunden einen Weg an der Mittelwand nach aussen. Die zusammengestellten offenen Kasten wurden mit Kochsalz ausgekleidet; nur dort, wo der Schmelzsumpf gebildet werden soll, füllte man mit KCl + NaCl auf, so viel Raum lassend, dass man einen Eisenstab von der Kathodenzelle aus und die Kohleanode etwa in der Mittelwandöffnung einander zur Einleitung des Einschmelzens von Salz nähern kann. Zieht man nun allmählich die Elektroden auseinander, bis auch an dem Natriumablaufrohr Schmelze steht, so kann man dieses als Kathode einschalten und den Eisenstab herausziehen. Man füllt dann allmählich Salz nach. Sobald die Schmelze an die Unterseite der Marmorbrücke reicht, wird der Kathodenraum mit einem eisernen Deckel bedeckt, dessen Verschluss durch eine um den Kastenrand laufende, mit Salzpulver gefüllte Rinne bewirkt wird. Oberhalb des Natriumablaufrohres ist ein mit Metallstöpsel leicht zu verschliessender Rohrstutzen vorgesehen, durch welchen man den Zustand der Kathodenzelle beobachten und Störungen beseitigen kann. — Da nach einiger Zeit die Schmelze dort, wo sich der Anodenkasten an die ihn von dem Kathodenraum isolirenden Steinplatten legte, sich Bahn brach und auslief, so wurde die Zweitheilung des Kastens verlassen und innerhalb eines grossen Blechkastens eine Kathodenzelle dadurch geschaffen, dass zunächst ein Kühlkasten mit Marmorplattenbekleidung, dann die bereits vorher benutzte gekühlte Brücke eingesetzt wurde. Der Apparat hatte damit die in Fig. 82 dargestellte Form erhalten. Die Elektroden werden bei dieser Anordnung wagrecht gelegt,

Fig. 82.



doch sollte trotzdem die Kathode gleichzeitig wieder das Abflussrohr für das Natrium bilden. Es ging keine Spur Natrium mehr unter der Scheidebrücke hindurch, und waren somit die durch die Flüssigkeitsströmungen verursachten Natriumverluste vollständig beseitigt. — Ganz nach Wunsch arbeitete dieser Apparat auch noch nicht, soweit nämlich die Abführung des Natriums aus der Kathodenzelle in Betracht kommt. Sammelt sich so viel Natrium auf der Oberfläche an, dass dieselbe annähernd bedeckt ist, so wird damit natürlich die Kathodenfläche ver-

grössert, also die hier erwünschte Stromdichte verringert. Es tritt dann leicht der Uebelstand ein, dass die Schmelze in der Kathodenzelle zu kalt wird und in Folge dessen allmählich erstarrt. Während dieses Vorganges bildete sich dann in den zähflüssigen und allmählich fest werdenden Salzmassen ein in den Anodenraum hineinwachsender, mit Natrium sich füllender Kanal, so dass bei Eintritt dieses Uebelstandes die Elektrolyse dann im Anodenraum sich fortsetzt, wo natürlich alles Natrium verloren geht.

Die Fällung des Antimons aus seinem Sulfosalz durch Elektrolyse mit Anwendung eines Diaphragmas empfehlen H. Ost und W. Klapproth (Z. angew. 1900, 827) für analytische Zwecke.

Die Anforderungen, welche an Kohle als Elektrodenmaterie zu stellen sind, bespricht F. Winteler (Z. Elektr. 1900, 356). Zur Herstellung von sog. künstlicher Kohle wird entweder fein gemahlener Retortengraphit oder Kokspulver direct oder nach vorheriger Behandlung mit reinigenden chemischen Reagentien, mit Kohlenwasserstoffen (Theer, Pech u. dgl.) gemengt, dann in die geeignete Form gepresst und schliesslich gebrannt. Das Brennen geschieht bei Weissglut, entweder in Muffel- oder Kanalöfen. Bei diesem Brennen, welches mehrere Tage andauert, handelt es sich um möglichste Entfernung der beigefügten Kohlenwasserstoffe und Umwandlung derselben womöglich in dieselbe Kohlenvarietät, welche durch Retortengraphit dargestellt wird. Praktisch ist diese Umwandlung nur schwierig zu erreichen, indem zur völligen Zerstörung der Kohlenwasserstoffe, sobald grössere Elektroden in Frage kommen, ausser der hohen Temperatur, hauptsächlich eine lange Brenndauer nothwendig ist. Aus ökonomischen Gründen wird die Brenndauer so kurz wie möglich gehalten. (Etwa 4 Tage vom Eintritt in den Ofen in kaltem Zustande in die Vorwärmzone bis zum Austritt aus der Abkühlungszone.) Es ist zu anderen Zwecken, als zur Elektrolyse wässeriger Chloridlösungen, nicht nothwendig, dass die Kohlenwasserstoffe möglichst entfernt sind, und so ist wohl, weil den Fabrikanten bisher keine näheren Angaben über die in jedem Falle zu fordernden Eigenschaften der Kohle gemacht wurden, zu betonen, dass bisher keine Kunstkohle im Handel anzutreffen ist, welche zum genannten Zwecke vortheilhaft verwendet werden könnte. Bisher ist man auf Retortengraphit angewiesen, der eine äusserst geringe Menge Kohlenwasserstoffe enthält. Um auch diesen möglichst vor Zerstörung zu schützen, wird die Bedingung, dass die Gasentwickelung möglichst an der Oberfläche zu geschehen hat, dadurch erreicht, dass die Stromdichte in Bezug auf die Einheit sichtbare Kohlenoberfläche möglichst gering genommen wird und zweckmässig nicht über 2 Amp. auf 1 qd. — Die Vermeidung anorganischer Verunreinigungen, welche von dem Elektrolyten oder den an der Anode abgeschiedenen Producten angegriffen werden, ist bei Verwendung von Retortengraphit insofern erreicht, als dessen Verunreinigungen hauptsächlich aus kieselsaurer Thonerde und Eisenoxyd bestehen. Beide werden von Chlor und Sauerstoff kaum angegriffen. — Wird Kohle an-

dauernd zur Elektrolyse von Chloriden benutzt, so ist zu ihrer Erhaltung zu beachten, dass geringe Verunreinigungen des zur Bildung des Elektrolyten dienenden Ausgangsmaterials an SO_3 u. dgl. schädlich wirken. Wird beispielsweise andauernd Kochsalz mit etwa 1 Proc. Na_2SO_4 elektrolysirt, so reichert sich die Schwefelsäure im Anodenraum auf die Dauer so an, dass man schliesslich eine regelrechte Sulfatelektrolyse hat, mit rascher Zerstörung der Kohle. — An Kohle, welche zur Aluminiumdarstellung verwendet werden soll, muss ein anderer Maassstab angelegt werden, als zur Elektrolyse wässeriger Chloridlösungen. Die Elektrolyse besteht in der Zersetzung von Fluoriden, in denen Aluminiumoxyd aufgelöst ist, in feuerflüssigem Zustand. Soweit die Kohle ins Bad eintaucht, nimmt sie die Badtemperatur von etwa 800° an. An ihr wird theils primär durch Elektrolyse der Thonerde, theils secundär durch die Einwirkung von Fluor auf gelöste Thonerde Sauerstoff entwickelt, welcher die Kohle verbrennt. Eine grössere oder geringere Menge in der verwendeten Kohle vorhandener Kohlenwasserstoffe ist von keiner schädlichen Wirkung, so lange nicht die Leitfähigkeit beeinträchtigt wird. Sie verbrennen in gleicher Weise wie die Kohle durch den abgeschiedenen Sauerstoff. Hier lässt sich also sehr gut Kunstkohle verwenden. Bei ihrer Herstellung ist keine höhere Brenntemperatur und längere Brenndauer erforderlich, als zur Erzielung einer genügenden Leitfähigkeit nothwendig ist. — Dagegen ist hier eine wichtige Frage die Verunreinigung mit anorganischen Substanzen. Sind in derselben Siliciumverbindungen oder freie Kieselsäure enthalten, so entstehen Verluste an Fluor, indem sich SiF_4 bildet, welches unter Rauchbildung entweicht:

$$SiO_2 + F_4 = SiF_4 + O_2.$$

Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass Kieselsäure oder Kieselverbindungen der Kohle auf den Boden des Bades fallen, wo sie durch das geschmolzene Aluminium zu Silicium reducirt werden und das Aluminium siliciumhaltig machen. Da nach den Angaben von Minet zur Herstellung von 1 k Aluminium 1 bis 2 k Elektrodenkohle verbrannt werden, so ist schon ein geringer Gehalt derselben an Siliciumverbindungen von Bedeutung. Zur Aluminiumdarstellung muss man daher eine Elektrodenkohle verlangen, die bei genügender Leitfähigkeit Kohlenwasserstoffe enthalten darf, dagegen keine Siliciumverbindungen. Retortengraphit, der sich schon wegen seiner Form kaum eignen würde, kommt also hier nicht in Betracht, sondern ausschliesslich Kunstkohle. — Soll Retortengraphitpulver oder Kokspulver als Ausgangsmaterial zu ihrer Herstellung Verwendung finden, so sind dieselben einer vorherigen Reinigung zu unterwerfen. Am besten wird aber ein von vornherein an Mineralbestandtheilen freies Material gewählt, wie es im Petroleumkoks oder Theerkoks gefunden wird. — Auch bei der Calciumcarbiddarstellung schadet ein Gehalt an Kohlenwasserstoffen nicht, so lange nicht Leitfähigkeit und mechanische Festigkeit auf ein zu geringes Maass reducirt wird. Hier aber sind auch anorganische Verunreinigungen, so lange es nicht Phosphorverbindungen sind, ohne bedeutenden Einfluss

auf das erzeugte Carbid. So wie so wird zu dessen Darstellung Koks oder Anthracit verwendet, welche nicht erst von ihren Verunreinigungen, ausser der üblichen Waschbehandlung, gereinigt werden können. Nimmt man nun an, dass in Carbidfabriken 10 bis 15 Proc. des Gewichts an fabricirtem Carbid an Elektrodenkohle verbraucht wird und dass der Koks oder Anthracit eine gleiche Menge Verunreinigungen enthält wie die Elektrodenkohle, so ergibt sich folgende kleine Berechnung: Zur Herstellung von 1 k Calciumcarbid werden verbraucht etwa 0,68 k Koks oder Anthracit mit Zuführung von 0,04 k Verunreinigungen bei einem Aschegehalt von 6 Proc. Dazu kommen durch die nothwendigen 100 bis 150 g Elektrodenkohle 0,006 k, womit die Verunreinigungen von 0,04 k auf 0,046 k ansteigen. Da aber ein grosser Theil der in der Kohle enthaltenen Verunreinigungen aus Thonerde besteht, welche in Aluminiumcarbid umgewandelt wird und, mit Wasser übergossen, Kohlenwasserstoffe entwickelt, so kommen die durch die Elektrodenkohle zugeführten Verunreinigungen überhaupt ausser Betracht. — Somit wird zweckmässig zur Elektrolyse wässeriger Chloridlösungen unter Chlorgewinnung Retortenkohle verwendet, zur Aluminiumdarstellung gereinigte Kunstkohle, zur Carbidfabrikation Kunstkohle, wie sie aus ungereinigtem Retortengraphitpulver oder Kokspulver erhalten wird.

Zur Herstellung von Lithium empfiehlt L. Kahlenberg (Chem. N. 81, 146) die Elektrolyse von Chlorlithium in Pyridin bei Zimmertemperatur.

Iridiumlegirungen. Nach W. Mietzschke (Berghzg. 1900) sind auf den Freiberger Hüttenwerken folgende den iridiumhaltigen Legirungen eigenthümliche Erscheinungen beobachtet: Schon ein geringer Procentsatz von Iridium macht die Legirungen spröde. — Langsam abgekühlte Legirungen zeigen gestrickte, netzartige Oberfläche, am schönsten, wenn sie unter Schlacke erstarrten. — Die Körner der abgetriebenen Proben haben braunröthliches, dunkles, oft unscheinbar schmutziges Aussehen, sind, wenn weniger heiss getrieben, blau und roth angelaufen und zeigen grosse Neigung zum Aufplatzen. — Die mit Silber quartirten Körner sind je nach der Schnelligkeit der Abkühlung entweder schwärzlich nach Art der Tula-Arbeiten gefärbt oder zeigen facettenartige, gestrickte Oberfläche, welche dann heller ist. — Die aus den Körnern geschiedenen Golde haben dunkelbraune Farbe und mattes, schmutziges, unscheinbares Aussehen. — Hat man mit wenig Silber zusammengeschmolzen und in Schwefelsäure gelöst, so zeigt das geglühte Gold auf der Oberfläche schwarze, glänzende Blättchen von Iridium. — Wenn man iridiumhaltiges Gold ohne alle Zusätze längere Zeit, nämlich 1 bis 2 Stunden, in starker Hitze in einer Tutte in der Muffel geschmolzen hält, so scheidet sich das gesammte Iridium in geschmolzener dunkelbrauner Masse, jedenfalls in Folge Silicatbildung, an den Wänden und dem Boden der Tutte, ab, während in dem heiss ausgegossenen Golde kein Iridium mehr nachzuweisen ist. Diese fest anhängende Masse wurde im vorliegenden Falle in derselben Tutte mit einem Gemenge von

Glätte, Fluss- und Reductionsmittel, sowie einer Kochsalzdecke bedeckt und eingeschmolzen; man erhielt einen spröden Bleikönig, der mit viel Silber zusammen abgetrieben und ohne Schwierigkeiten weiter auf Iridium verarbeitet wurde. Die eigenthümliche Erscheinung beim Schmelzen iridiumhaltigen Goldes zeigt einen leichten Weg zur Abscheidung des Iridiums aus dem Golde.

Das Verhalten des Rhodiums in Edelmetalllegirungen. Nach H. Rössler (Chemzg. 1900, 733) sind mehrere der vorhin angegebenen Erscheinungen nicht dem Iridium, sondern dem Rhodium zuzuschreiben. Trägt man kleine Mengen von Rhodium mit Feinsilber, etwa 5 mg von ersterem mit 1 g von letzterem, auf der Kapelle in geschmolzenes Blei ein und treibt das Silberkorn fein, so erscheint es nach dem Erstarren nicht, wie sonst, glänzend weiss, sondern matt und grau. Das Rhodium wird von geschmolzenem Silber nicht wie von geschmolzenem Gold aufgenommen und bleibt auf dem abgetriebenen Korn oben als dünne Haut sitzen, die sich beim Auflösen des Silbers in Salpetersäure zertheilt und beim Schütteln in unendlich feinen, glitzernden Plättchen in der Lösung herumschwimmt. Diese Flitterchen zeigen unter dem Mikroskop schöne sechsseitige Plättchen und leiterförmig und sternförmig zusammengewachsene Kryställchen, die aus reinem metallischen Rhodium bestehen. Iridium verhält sich anders als das Rhodium. Vor Allem zeigen iridiumhaltige Silberkörner, gleichviel ob sie durch Abtreiben oder durch directes Zusammenschmelzen erhalten sind, keine graue Haut, sondern eine glänzend weisse Oberfläche. Eine Iridiumsilberlegirung gibt es gerade so wenig, wie eine Rhodiumsilberlegirung; die Iridiumkörperchen sitzen aber nicht obenauf, sondern am Boden des Kornes, was bei dem hohen spec. Gewicht derselben auch nicht anders zu erwarten war. Auch hier sind sie schön krystallisirt, wenn das Korn abgetrieben war (die ganze Masse besteht aus schön glänzenden kleinen Oktaëderchen), während sie amorph sind, wenn das Korn direct zusammengeschmolzen war. Sie oxydiren sich beim anhaltenden Glühen an der Luft, und sie reduciren sich wieder beim Glühen im Wasserstoffstrome. Nach dem Auslösen des Silbers wirbeln sie beim Umschütteln der Lösung nicht in derselben herum, sondern sie sitzen schwer und dicht am Boden des Gefässes. Dagegen schmilzt Platin mit Silber in allen Verhältnissen zusammen und bildet richtige Legirungen. Die Erscheinung, dass Platin, mit einem Ueberschuss von Silber zusammengeschmolzen, zum Theil mit dem letzteren in Salpetersäure löslich wird, hat Ropp nachgewiesen, dass der bei dieser Behandlung unlöslich zurückbleibende Theil sich nicht in metallischem, sondern in oxydirtem Zustande befindet und sich in Salzsäure leicht auflöst. Den Grund für die Oxydation und theilweise Auflösbarkeit des Platins beim Behandeln von platinhaltigem Silber mit Salpetersäure glaubt er darin zu finden, dass das Platin in der Schmelze sich in kleinen Körperchen einer Platinsilberverbindung befindet, deren Platinatome beim Zersetzen der Verbindung ihre Eigenschaften ändern. Man

müsste etwa annehmen, dass 1 Atom Platin mit so vielen Atomen Silber vereinigt ist, dass seine Eigenschaften durch diese so beeinflusst werden, dass es seine Unangreifbarkeit gegen Salpetersäure einbüsst. Dass in der Schmelze solche Körperchen in der That vorhanden sind, kann man dadurch nachweisen, dass man ein nur wenig Platin, etwa 5 Proc. enthaltendes abgetriebenes Silberkorn mit ganz dünner Salpetersäure von nicht über 1,1 spec. Gewicht kalt stehen lässt. In diesem Falle löst sich mit dem Silber von dem Platin nichts auf, und es bleiben kleine glänzende Kryställchen, die beim Kochen mit stärkerer Säure Silber abgeben und metallisches Platin zurücklassen. Es lässt sich auf diese Art erklären, warum der Platingehalt von silberreichen Silberplatinlegirungen zum Theil durch Salpetersäure gelöst wird, zum Theil in amorphem, und hier nicht wie beim Gold in metallischem, sondern in oxydirtem Zustande zurückbleibt, obwohl er vorher in der Legirung in Form von krystallisirten Platinsilberkörperchen vorhanden war. Die Bestimmung von Platin in Güldischplanschen wird in der Scheideanstalt wie folgt ausgeführt. Handelt es sich um einen Platingehalt von nur wenigen Tausendtheilen, so wird das eine von zwei gleichmässig quartirten und abgetriebenen Körnern mit concentrirter Schwefelsäure, das andere mit Salpetersäure ausgekocht, und das Mehrgewicht des Rückstandes bei der ersten Probe über das bei der zweiten gilt als Platingehalt, da bei Gegenwart von Gold die geringe Menge Platin sich so gut wie vollständig auflöst. Beträgt der Platingehalt mehr, aber nicht über 2 Proc., so kann man sich dabei beruhigen, das Quartiren und Auskochen mit Salpetersäure 2 Mal hintereinander auszuführen. Bei noch höherem Platingehalt wird das Silber durch wiederholtes Kochen mit Schwefelsäure entfernt; der Rückstand wird unter Vermeidung von Salpetersäureüberschuss in dünnem Königswasser aufgelöst, wobei etwa vorhandenes Iridium und Rhodium zurückbleiben und abgezogen werden, und dann wird das Gold mit Eisenchlorürlösung ausgefällt, filtrirt und mit dem Filterchen auf der Kapelle in geschmolzenes Blei eingetränkt und heiss abgetrieben. Eisenchlorür ist ein vollkommeneres Trennungsmittel für Platin und Gold als Eisenvitriol, wodurch leicht etwas Platin mit dem Gold niedergeschlagen wird. — Wenn man kleine Mengen von Rhodium, etwa 5 mg mit 1 g Gold zusammenschmilzt oder zusammen abtreibt, so erhält man glatte, wenn auch etwas röthlich angelaufene Körner, welche sich in Königswasser zu einer klaren, wesentlich dunkler als bei reiner Goldlösung gefärbten Flüssigkeit auflösen. Die Grenze, bis zu welcher sich das in Gold eingeschmolzene oder eingetriebene Rhodium mit demselben auflöst, scheint nur wenig über 1 Proc. zu liegen. Schmilzt man mehr Rhodium hinein, etwa 2 oder 5 Proc., so löst sich auch diese grössere Menge in dem geschmolzenen Golde auf, bleibt aber beim Auflösen desselben in Königswasser in federförmig und sternförmig zusammengewachsenen Krystallgruppen von reinem Rhodiummetall, die man schon nach dem Anätzen der Schmelzkörner mit hellgrauer Farbe in der gelben Goldmasse unter dem Mikroskop deutlich liegen sehen kann,

zurück. Dass sich hier das Rhodium in krystallisirtem Zustande in dem Gold vorfindet, auch wenn es ohne Blei in dasselbe eingeschmolzen war, und nicht amorph, beweist, dass es in dem geschmolzenen Gold gelöst war und sich hier von Grund aus anders verhält als in geschmolzenem Silber. Es scheint, dass sich bis zu 10 Proc. Rhodium auf diese Art in Gold lösen lassen, darüber hinaus erkennt man in dem Löserückstand neben den Kryställchen unter dem Mikroskop noch amorphe Theile, die offenbar in der Schmelze nicht mehr gelöst, sondern nur darin suspendirt waren. — Wenn nachgewiesen ist, dass es vollständig gleichmässige Legirungen nur beim Einhalten von ganz bestimmten Atomgewichtsverhältnissen, wie z. B. bei Kupfer und Silber Ag_2Cu, bei Gold und Silber wahrscheinlich Ag_3Au, gibt, so muss man annehmen, dass alle anderen Legirungen aus einem mehr oder weniger gleichmässigen Gemisch dieser Verbindungen mit dem überschüssig vorhandenen Metall bestehen. Hierher gehört ja auch die unter dem Namen Liquation bekannte Eigenschaft der Kupfersilberlegirungen, sich beim Erstarren zu entmischen, so dass im Allgemeinen Legirungen, welche mehr Silber als die Verbindung Ag_2Cu halten, im Innern, solche, die weniger Silber enthalten, an den äusseren Theilen feiner erscheinen. Aber auch bei den Goldsilberlegirungen und Goldkupferlegirungen, bei welchen diese Liquation wenigstens in grösserem Maassstabe nicht vorkommt, muss ein Gemenge von chemisch constituirten Goldsilber- bez. Goldkupfertheilchen angenommen werden, und vielleicht ist diese Annahme geeignet, Licht auf den Silberrückhalt bei der Goldprobe, der bei goldreichen Proben gewöhnlich 1 Tausendstel, bei goldärmeren Proben aber 3 und mehr Tausendstel vom Gewicht des Probegoldes beträgt, zu werfen. Man braucht nur anzunehmen, dass nach Auslösen des überschüssigen Silbers die darin gelöst gewesenen Kryställchen von Ag_3Au, welche einen Gehalt von etwa 37 Proc. Gold haben müssten, nicht vollständig bis ins Innere von der Salpetersäure ausgefressen werden könnten, und dass diese Kryställchen in einer grösseren Mutterlauge von überschüssigem Silber, also bei geringerem Goldgehalte, etwas grössere Dimensionen angenommen hätten, um das scheinbar abnorme Verhalten zu erklären. Leider konnten diese Goldsilberkryställchen bisher noch nicht isolirt werden. Auch bei der Möbius'schen Silberelektrolyse bleiben sie nicht unangegriffen zurück, obwohl die als Metall zurückbleibenden Goldtheilchen 20 Proc. und mehr Silber festhalten, die nur durch starkes Kochen mit Salpetersäure, aber auch dann nicht vollständig, entfernt werden können. Ganz allgemein kann man aber für alle Legirungen sagen: Wenn die betr. chemische Verbindung der Metalle schwerer schmelzbar ist als das in Ueberschuss vorhandene Metall, so scheidet sie sich aus der Mutterlauge des letzteren in Kryställchen aus, wenn aber die Verbindung leichter schmilzt als das im Ueberschuss vorhandene Metall, so ist sie in der erstarrten Masse zwischen den Krystallen dieses Metalles eingelagert, ohne selbst deutliche Krystallformen zu zeigen.

Umwandlungserscheinungen beim Zinn. E. Cohen und C. van Eik (Z. physik. 33, 57) haben die von Erdmann i. J. 1851 an alten Orgelpfeifen gemachte Beobachtung, dass das Zinn sich mit der Zeit in eine lockere Modification umwandelt, genauer untersucht, und haben gefunden, dass diese „Desaggregation“ des Zinns eine reversible Umwandlungserscheinung ist. Die Umwandlungstemperatur liegt bei etwa 20°, oberhalb dieser Temperatur ist das bekannte weisse, unterhalb derselben das graue Zinn die stabile Modification. Bei — 48° hat die Umwandlungsgeschwindigkeit weisses → Zinn graues ein Maximum. Unsere Zinnwelt befindet sich also in dem weitaus grössten Theile des Jahres in metastabilem Zustande. Ausser durch starke Temperaturerniedrigung (das weisse Zinn lässt sich stark unterkühlen, ohne in die graue Modification von selbst überzugehen) wird die Umwandlung leicht durch Impfung eingeleitet. Kommt graues Zinn mit weissem in Berührung, so zerfällt letzteres von dem Berührungspunkt aus schnell in die schwammige graue Form.

Analyse von Zinnerzen nach H. Mennicke (Z. öffentl. 1900, 204).

Condensator für arsenige Säure, Blei-, Zink- und ähnliche Dämpfe von A. Froment (D. R. P. Nr. 110 372) ist gekennzeichnet durch einen doppelwandigen Hohlcylinder, in welchem eine hohle Schraube durch ein Flügelrad in Umdrehung gebracht wird, wobei die hohle Schraube und die Doppelwandung beständig die Zuleitung von kaltem Wasser erfahren vermittels der Rohre, so dass die in den Cylinder eingeführten Dämpfe vollständig zur Condensation gebracht werden und endlich das condensirte Product in einen Kanal geleitet und dort selbstthätig in einen Behälter abgeführt wird.

Metalllegirungen und Metallüberzüge.

Beurtheilung der Metallspielwaaren besprach H. Stockmeier (Sonderabdr.). Darnach besteht gegen die Herstellung und Verleitgabe von Trillerpfeifchen, Schreihähnen u. s. w. aus Blei, Zinn und antimonhaltigen Legirungen bis zu 80 Proc. Bleigehalt, welche entweder vernickelt sind oder ein Mundstück aus einer 10 Proc. Bleigehalt nicht überschreitenden Zinnlegirung besitzen, keine Erinnerung. — Puppengeschirre aus einer Bleizinnlegirung mit 40 Proc. Bleigehalt sind nicht zu beanstanden. — Puppengeschirre aus verzinntem Kupfer- oder Eisenblech unterliegen der Beurtheilung wie Ess-, Trink- und Kochgeschirre. — Die Herstellung und der Verkauf von Kindertrompeten, sowie Puppengeschirren aus Zink- bez. vernickeltem Zinkblech veranlassen keine Erinnerung. — Die Beurtheilung der Bleisoldaten und Zinncompositionsfiguren fällt nicht unter § 12 Absatz 2 des Nahrungsmittelgesetzes.

Abhängigkeit der Festigkeit und Dehnung der Bronze von der Temperatur untersuchte C. Bach (Z. Ingen. 1900, 1746).

Galvanisiren von Blechen. Nach H. Dachelet (D. R. P. Nr. 106 454) kreisen oberhalb des galvanisirenden Bades Gestellrahmen, welche auf jeder Seite durch Zapfen an einer endlosen Gelenkkette drehbar aufgehängt sind. Die in den Gestellen befindlichen Bleche werden auf einem Theile ihres Weges zur Galvanisirung senkrecht in das Zinkbad eingetaucht, erhalten in dem Bade selbst eine schräge Führung, um das Schaukeln der Rahmen während des Durchganges durch das Bad zu verhüten, und können ausserhalb des Bades allmählich abgetrocknet und ausgewechselt werden.

Galvanisirung kleiner Gegenstände. Nach E. Paul (D. R. P. Nr. 108 028) befinden sich die Waaren in einem unten und oben offenen, durch Zwischenräume in einzelne Fächer eingetheilten Behälter auf mit dem negativen Pol in Verbindung stehenden, am besten wellenförmigen Unterlagen und werden durch einen hin- und hergehenden Rechen in Bewegung gehalten. Die Anoden sind in Plattenform ober- und unterhalb des Behälters verstellbar angeordnet. Behälter nebst Zubehör und Inhalt werden in einen den Elektrolyten enthaltenden Behälter eingesetzt.

Die Entfettung der Metalloberflächen wird nach R. Weintraud (D. R. P. Nr. 112 185) dadurch bewirkt, dass Kalkmilch unter hohem Druck gegen die Metallflächen gespritzt wird.

Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten oder -blechen. Nach „Columbus“, Elektricitäts-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 112 186) soll man die beiden Elektroden horizontal, und zwar die Kathode über der Anode anordnen, und gleichzeitig die Contacte, welche der Kathode den Strom zuführen, zu Elektromagneten ausbildet, die alsdann die Kathode über der am Boden liegenden Anode schwebend halten. Diese Magnete sind an den Fördergestellen aufgehängt, welche auf über dem Bade angebrachten Schienen laufen, so dass man mit Hilfe eines Drahtseiles in der Lage ist, die zu galvanisirenden Eisenplatten in gleichbleibender Entfernung von der Anode und mit gleichförmiger Geschwindigkeit continuirlich durch das Bad zu führen. — Nach dem Zusatzpat. Nr. 113 870 wird die Anordnung getroffen, dass die Magnete auch ausschliesslich als Träger des Bleches benutzt werden können, während für die Stromzuführung besondere federnde Contacte angebracht werden, welche zweckmässig in der Nähe der Magnete und symmetrisch zu denselben angeordnet sind.

Verfahren zum Reinigen von Metall-Oberflächen auf elektrochemischem Wege der Vereinigten Elektricitäts-Actien-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 112 341) gründet sich auf die Elektrolyse einer Salzlösung, welche so beschaffen ist, dass ein Ion, zumeist das Anion, das als Anode eingehängte zu reinigende Metall oberflächlich angreift, und dabei ein lösliches Metallsalz der Säure des Elektrolytsalzes, in besonderen Fällen einer ähnlich secundär gebildeten Säure entsteht. Gleichzeitig ist das Kathion des Elektrolytsalzes so zu wählen, dass dasselbe an der unangreifbaren Kathode secundär ein lösliches Hydroxyd

bilden muss. Die beiden Ionenproducte (Metallsalz und lösliches Hydroxyd) müssen dann bei der im Bade erfolgenden Wechselzersetzung das von der Anode abgebeizte Metall als unlöslichen Niederschlag (Schlamm) fällen, welcher dann durch Klär- und Filtriranlagen beliebiger bekannter Einrichtung als Nebenproduct leicht gewonnen werden kann. Gleichzeitig wird aber der ursprüngliche Elektrolyt zurückgebildet, oder in besonderen Fällen (bei Nitraten, Chloriden u. s. w.) ein dem ursprünglichen Elektrolyten insofern gleichwerthiges Salz, als bei dessen neuerlicher Zersetzung der continuirliche Vorgang des Angriffes der Anode durch das Anion unter Bildung eines löslichen und durch das Kathionproduct wieder fällbaren Salzes keine Störung erleidet. — Dieses Verfahren gilt für Eisen, Kupfer und ähnliche Metalle. Bei Metallen, welche besser durch das Kathionproduct gereinigt werden, erfolgt der Vorgang umgekehrt bei unangreifbarer Anode, wie bei Zink, Aluminium und ähnlichen Metallen.

Anodenträger für galvanische Bäder von M. Kugel und C. Steinweg (D. R. P. Nr. 113871) besteht aus einem dünnen Hohlkörper aus widerstandsfähigem indifferenten Material, welcher entsprechend der Oberfläche des zu überziehenden Gegenstandes gestaltet ist und dessen nach der Kathode zu liegende Flächen durchlocht bez. gitter- oder rostartig durchbrochen sind. Der so gebildete Hohlkörper wird mit Schnitzeln, Würfeln u. dgl. des niederzuschlagenden Metalls gefüllt, welches vermöge seiner losen Vertheilung seinem Verbrauch entsprechend nachzurücken im Stande ist. — Auf diese Weise wird stets ein gleichbleibender Abstand zwischen der Kathode und dem wirksamen Anodenmaterial während der ganzen Operation gesichert und folglich auch die Stärke des Niederschlages an den einzelnen Stellen genau nach Erforderniss geregelt. — Dabei wird gleichzeitig die Verwendung des billigsten, weil beliebig geformten Materials ermöglicht.

Zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium wird nach E. Mies (D. R. P. Nr. 113816) das Aluminium in einer siedenden, mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung von phosphorsaurem Natrium und schwefelsaurer Magnesia etwa 5 Minuten gekocht, mit Wasser abgespült und in den bekannten Metallsalzbädern, wie Kupfer, Zink, Zinn u. dgl., der Einwirkung des Stromes unterworfen. Durch das Kochen mit obigen Salzen wird die Structur des Aluminiums derartig verändert (d. h. es tritt eine physikalische und keine chemische Veränderung des Metalles wie bei bekannten Verfahren ein), dass es leicht aufnahmefähig wird für andere Metalle und metallische Niederschläge mit grösster Kraft an sich zieht, um sich untrennbar damit zu verbinden.

Verfahren zur Erzeugung metallischer Niederschläge auf Metallen ohne äussere Stromzuführung desselben (D. R. P. Nr. 113452) beruht auf der Verwendung kochender Bäder, welche die niederzuschlagenden bez. zu gewinnenden Metalle (Blei, Zink, Zinn, Nickel, Antimon, Eisen u. dgl.) in Form von Salzen in Ver-

bindung mit einem Salze der elektropositiveren Metalle (Eisen, Zink, Mangan, Uran, Zirkonium, Aluminium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Antimon) gelöst enthalten, soweit letztere die Eigenschaft haben, zwischen dem eingetauchten Metall und sich einen elektrischen Strom zu erzeugen, so dass der eingetauchte Gegenstand der negative, sie selbst der positive Pol sind. Das negativere Metall scheidet sich hierbei so lange aus, als der zu überziehende Metallgegenstand in der Badflüssigkeit hängt. Besteht der Gegenstand z. B. aus Kupfer und soll er einen Ueberzug erhalten, so wirkt zuerst das Kupfer, sodann das aufgeschlagene Metall als negativer Pol (im Gegensatze zum Ansiedeverfahren, bei welchem das aufgeschlagene Häutchen neutral ist, weswegen kein weiterer Niederschlag stattfindet).

Verfahren, das beim Verzinken von Röhren an deren Innenwänden haftende überflüssige Zink zu entfernen von F. A. Neumann (D. R. P. Nr. 113 872). Sobald das Rohrende das Zinkbad verlässt, wird ein Luftstrom von entsprechender Spannung und Temperatur gegen die Innenwände des Rohres geführt und so das überflüssige Zink in kürzester Zeit von den Innenwänden entfernt. Das Rohr kommt darnach sofort in einen Kühltrog, und die Oxydation wird fast vollständig vermieden.

Das Verfahren der elektrochemischen Metallfärbung von J. Rieder (D. R. P. Nr. 113 453) beruht auf der Anwendung eines gelatinösen Elektrolyten, d. h. einer Salzlösung, welche durch Zusatz geeigneter Materialien, z. B. Leim, Gelatine mit oder ohne Glycerin, Agar-Agar und anderen Stoffen mit ähnlichen Eigenschaften gelatinirt worden ist, und in welchen der zu färbende Metallgegenstand eingegossen ist. Dient nun dieser Metallgegenstand, nachdem der Elektrolyt vollkommen erstarrt ist, bei der Elektrolyse in bekannter Weise als Anode, so wird damit erreicht, dass eine Diffusion zwischen dem zersetzten und dem unzersetzten Elektrolyten, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch stark behindert ist, sowie ferner, dass die an der Anode gebildeten Gase weder entweichen noch von dem Elektrolyten absorbirt werden können. Die so gebildeten Gase gehen nun mit der Metalloberfläche entsprechende Verbindungen ein, die unter Umständen durch dem Elektrolyten beigegebene Reagentien noch während des Entstehens in andere übergeführt werden; ist Metall und Elektrolyt entsprechend gewählt, so entstehen unlösliche Verbindungen, die dem Gegenstand eine charakteristische Färbung ertheilen.

Zur Herstellung innen emaillirter Metallgefässe des täglichen Gebrauchs wird nach F. Hasslacher (D. R. P. Nr. 111 371) mit Hilfe der bekannten Email- oder Porzellanmasse ein möglichst dünnwandiger Hohlkörper gebildet, welcher der inneren Form des herzustellenden Metallgefässes entspricht. Die so gebildete Emailhaut wird dann in bekannter Weise gebrannt und innen glasirt. Auf die äussere, rauh gelassene Oberfläche derselben wird alsdann ein mit einem Bindemittel versetztes feines Edelmetallpulver in feiner Schicht

aufgetragen. Das Gefäss kommt wiederum in den Brennofen, in welchem das Metallpulver eingebrannt wird, während das Bindemittel sich verflüchtigt. Auf diese Weise erhält die Emailhaut einen äusseren Metallhauch, der sich auf das Innigste an die mikroskopisch feinen Vertiefungen der rauhen Emailoberfläche anschliesst und derart eine innige Verbindung mit jener eingeht. Die so vorbereitete Emailhaut kommt alsdann in das galvanische Bad und wird in diesem mit einem sehr starken Ueberzug aus Kupfer, Silber u. s. w. versehen, der sich seinerseits wieder innig mit der dünnen Edelmetallschicht fest und mechanisch untrennbar verbindet. Nachdem der so hergestellte rohe, mit einer festhaftenden Emailschicht im Innern versehene Metallkörper aus dem galvanischen Bad herausgenommen und getrocknet worden ist, wird er abgedreht bez. zugefeilt, dann durch Anlöthen, Anschrauben oder dgl. mit den nöthigen Nebenbestandtheilen, wie Scharnierdeckel, Henkel, Boden, Füsse u. dgl., versehen, worauf das so fertig gestellte Gefäss durch Graviren, Aetzen, Poliren u. dgl. äusserlich vollendet wird.

Verfahren zum gleichmässigen Vertheilen von Emailmasse mit Hilfe der Fliehkraft. Nach Wuppermann & Cp. (D. R. P. Nr. 106 520) werden die zu emaillirenden Waaren durch Eintauchen mit einem wässerigen Emailbrei überzogen und in schnelle Umdrehung versetzt. Bei complicirt gestalteten oder sehr hohen Gegenständen muss zur einfachen Rotation noch eine zur Rotationsebene senkrechte Stossbewegung hinzukommen.

Die Herstellung eines Schutzüberzuges für Metallflächen von G. D. Coleman (D. R. P. Nr. 110 054) ist dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst eine beliebige Anstrichmasse in dicker Schicht auf die Fläche aufträgt, in diese Schicht vor dem gänzlichen Trockenwerden ein grobgepulvertes weiches Metall, wie Blei u. dgl., einbettet und nach dem Trocknen einen weiteren dünnen Anstrich aufbringt, worauf körniges und zum Ausfüllen der Zwischenräume gepulvertes Kupfer in die Masse eingehämmert oder eingewalzt wird.

Statistik.

Productionserhebungen des Deutschen Reiches für das Jahr 1897 vom Reichsamt des Innern ergaben folgende Schlusszahlen:

		Menge t	Werth je 1000 Mk.
Textilindustrie:	Halbfabrikate	524 071	835 344
	Ganzfabrikate	—	1 914 601 [1])

(Fortsetzung auf Seite 239.)

1) In diesen 1914,6 Millionen Mark ist die Wertherhöhung nicht enthalten, welche ein grosser Theil der Fabrikate durch Veredelung in selbständigen Veredelungsbetrieben (Bleichereien, Färbereien, Druckereien, Appreturanstalten u. s. w.) erfahren hat.

Erzeugnisse der Bergwerke, Salinen und Hütten im Deutschen Reich und in Luxemburg.
(Vorläufige Nachweisung für 1899.)

Arten der Erzeugnisse	Staaten, Bergamtsbezirke	Werke, welche für das Jahr 1899 berichtet haben: Gewinnung dieser Werke im Jahre 1899		Gewinnung derselben Werke (sofern sie 1898 bestanden) im Jahre 1898	
		Menge t	Werth Mk.	Menge t	Werth Mk.
Steinkohlen.	Preussen. Breslau	27 959 689	180 486 254	26 853 260	162 884 643
	Halle	8 241	54 143	9 293	54 178
	Klausthal	664 227	5 960 419	596 859	5 176 780
	Dortmund	54 641 120	418 373 607	51 001 551	373 036 467
	Bonn	11 467 552	112 263 387	11 112 565	100 709 274
	Preussen	94 740 829	717 137 810	89 573 528	641 861 342
	Bayern	1 101 008	11 199 084	1 057 865	10 377 818
	Sachsen	4 528 867	49 923 965	4 436 455	47 316 005
	Elsass-Lothringen	1 071 108	9 675 487	1 074 150	9 092 700
	Uebrige	180 064	1 695 883	167 654	1 584 811
	Deutsches Reich	101 621 866	789 632 229	96 309 652	710 232 676
Braunkohlen.	Preussen. Breslau	644 333	2 307 250	602 547	2 047 468
	Halle	23 374 622	51 309 032	22 249 281	49 068 252
	Klausthal	444 736	1 720 157	442 608	1 512 325
	Bonn	3 956 176	8 076 574	2 741 388	6 499 538
	Preussen	28 419 867	63 413 013	26 035 814	59 127 583
	Bayern	37 277	139 089	51 818	182 309
	Sachsen	1 288 974	3 192 742	1 180 928	2 912 616
	Hessen	248 418	690 460	218 384	600 292
	Braunschweig	1 100 068	3 389 885	1 058 710	3 160 970
	Sachsen-Altenburg	1 730 337	3 639 681	1 701 129	3 451 004
	Anhalt	1 292 142	3 658 028	1 332 844	3 734 059
	Uebrige	85 478	252 317	74 271	211 315
	Deutsches Reich	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Erdöl.	Deutsches Reich	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Steinsalz.	Preussen	331 948	1 558 779	329 959	1 508 649
	Württemberg	243 087	1 009 824	243 359	870 637
	Uebrige	286 098	1 252 128	234 474	1 009 826
	Deutsches Reich	861 123	3 820 731	807 792	3 389 112
Kainit.	Deutsches Reich	1 108 154	15 354 278	1 103 643	15 343 425
Andere Kalisalze.	„ „	1 392 247	16 854 948	1 105 212	14 806 817
Bittersalze.	„ „	2 033	16 731	2 444	21 108
Boracit.	„ „	184	35 339	230	42 985
Eisenerze.	Preussen	4 295 575	35 111 228	4 020 810	32 540 260
	Bayern	184 020	807 492	175 023	755 737
	Hessen	160 766	1 277 455	159 430	1 224 593
	Braunschweig	139 000	290 973	117 347	235 010
	Sachsen-Meiningen	123 989	498 548	40 322	154 273
	Waldeck	31 200	126 175	31 488	127 906
	Elsass-Lothringen	6 972 758	18 684 154	5 955 776	14 434 446
	Uebrige	67 963	371 990	52 116	205 303
	Deutsches Reich	11 975 271	57 168 015	10 552 312	49 677 528
	Luxemburg	6 014 394	12 989 818	5 348 951	11 147 349

Hütten-Erzeugnisse.

Roheisen: Holzkohlen-Roheisen.	Preussen	5 939	689 522	7 639	830 737
	Uebrige	4 382	411 728	2 563	232 683
	Deutsches Reich	10 321	1 101 250	10 202	1 063 420
Steinkohlen- und Koks-Roheisen.	Preussen	5 638 675	332 462 157	5 169 304	278 459 824
	Bayern	82 057	3 961 743	83 194	3 959 172
	Hessen	12 501	800 000	23 426	1 425 407
	Braunschweig	34 632	1 805 036	24 921	1 267 225
	Elsass-Lothringen	1 290 264	65 462 708	994 020	46 709 524
	Uebrige	91 752	5 632 701	61 833	3 896 520
	Deutsches Reich	7 149 881	410 124 345	6 356 698	335 717 672
	Luxemburg	982 930	44 592 255	945 866	41 970 780

Arten der Erzeugnisse	Staaten, Bergamtsbezirke	Werke, welche für das Jahr 1899 berichtet haben: Gewinnung dieser Werke im Jahre 1899		Gewinnung derselben Werke (sofern sie 1898 bestanden) im Jahre 1898	
		Menge t	Werth Mk.	Menge t	Werth Mk.
Zink (Blockzink).	Preussen. Breslau	100 111	46 902 134	99 103	36 647 517
	Dortmund	28 479	13 908 691	29 654	11 650 024
	Bonn	24 397	12 053 145	25 885	10 448 174
	Preussen	152 987	72 863 970	154 642	58 745 715
	Uebrige	168	87 394	225	88 120
	Deutsches Reich	153 155	72 951 364	154 867	58 833 835
Blei: Blockblei.	Preussen. Breslau	22 961	6 794 053	22 509	5 816 265
	Bonn	80 295	23 068 746	82 771	21 393 089
	Uebriges	10 747	3 041 117	11 224	2 845 382
	Preussen	114 003	32 903 916	116 504	30 054 736
	Uebrige	15 222	4 356 402	16 238	4 167 689
	Deutsches Reich	129 225	37 260 318	132 742	34 222 425
Kaufglätte.	Deutsches Reich	3 562	1 083 047	3 857	1 061 985
Kupfer: Hammergares Block- und Rosettenkupfer.	Preussen. Halle	21 522	31 322 747	18 762	20 204 605
	Uebriges	8 482	12 402 547	7 712	8 135 730
	Preussen	30 004	43 725 294	26 474	28 340 335
	Uebrige	4 622	6 345 797	4 221	4 388 072
	Deutsches Reich	34 626	50 071 091	30 695	32 728 407
Schwarzkupfer und Kupferstein zum Verkauf.	Deutsches Reich	103	21 099	62	8 670

Silber (Reinmetall).	Preussen. Breslau	k 9 155	741 680	k 6 626	582 580
	Halle	119 106	9 629 730	103 947	8 256 506
	Klausthal	31 780	2 578 339	41 191	3 270 260
	Bonn	128 015	10 306 445	134 186	10 567 398
	Preussen	288 006	23 256 144	285 950	22 626 744
	Sachsen	85 740	6 971 807	79 555	6 332 218
	Uebrige	93 847	7 603 914	115 073	9 197 684
	Deutsches Reich	1) 467 593	37 831 865	1) 480 578	38 156 646
Gold (Reinmetall).	Deutsches Reich	2) 2 605	7 251 715	2) 2 847	7 913 410
Nickel, Blaufarbwerkproducte, Wismuth und Uranpräparate.	Deutsches Reich	t 1 747	6 223 826	t 1 692	5 868 620
Cadmium.	Deutsches Reich	k 13 608	85 344	k 14 943	124 650
Zinn.	Deutsches Reich	t 1 481	3 483 213	t 993	1 489 011
Antimon und Mangan.	Deutsches Reich	3 149	1 736 359	2 711	1 211 569
Quecksilber und Selen.	„ „	k 2 657	15 949	k 4 182	21 230
Arsenikalien.	„ „	t 2 423	1 068 643	t 2 679	1 014 494
Schwefel.	„ „	1 663	143 613	1 954	172 668

1) Davon sind gewonnen aus inländischen Erzen 1899: 194 190 k, 1898: 173 329 k, aus ausländischen Erzen 1899: 236 583 k, 1898: 276 522 k, aus in- und ausländischen Rückständen und Abfällen (Gekrätzen) 1899: 36 870 k, 1898: 30 727 k.

2) Davon sind gewonnen aus inländischen Erzen 1899: 112 k, 1898: 111 k, aus ausländischen Erzen 1899: 486 k, 1898: 837 k, aus in- und ausländischen Rückständen und Abfällen (Gekrätzen) 1899: 2007 k, 1898: 1899 k.

Arten der Erzeugnisse	Staaten, Bergamtsbezirke	Werke, welche für das Jahr 1899 berichtet haben: Gewinnung dieser Werke im Jahre 1899 — Menge t	Gewinnung dieser Werke im Jahre 1899 — Werth Mk.	Gewinnung derselben Werke (sofern sie 1898 bestanden) im Jahre 1898 — Menge t	Gewinnung derselben Werke (sofern sie 1898 bestanden) im Jahre 1898 — Werth Mk.
Schwefelsäure:	Preussen. Breslau	107 037	3 064 002	102 413	2 813 565
	Halle	114 779	2 806 344	92 514	2 128 963
	Klausthal	35 520	801 497	35 391	817 990
	Dortmund	95 972	2 171 647	94 643	2 091 273
	Bonn	193 023	4 417 753	184 766	4 215 576
	Preussen	546 331	13 261 243	509 727	12 067 367
	Bayern	123 273	4 868 000	103 385	4 081 997
	Sachsen	16 551	445 159	16 298	399 496
	Hessen	40 975	976 318	37 916	805 364
	Braunschweig	16 956	471 059	17 428	444 376
	Hamburg	25 850	934 420	27 404	941 766
	Elsass-Lothringen	16 427	448 175	15 660	423 183
	Uebrige	26 778	545 310	26 333	543 318
	Deutsches Reich	813 141	21 949 684	754 151	19 706 867
Rauchendes Vitriolöl.	Deutsches Reich	19 526	897 608	14 092	641 505
Vitriol:					
Eisenvitriol.	Deutsches Reich	10 931	155 083	10 422	166 765
Kupfervitriol.	„ „	5 142	1 842 872	4 352	1 426 160
Gemischter Vitriol.	„ „	212	35 579	176	27 964
Zinkvitriol.	„ „	6 757	410 455	5 778	350 938
Zinnsalz und Nickelvitriol.	„ „	163	136 244	195	145 544

Roheisen insbesondere.

	Die Werke, über welche Berichte eingegangen sind, haben erzeugt an Menge im Jahre		an Werth 1000 Mk. im Jahre		Durchschnittswerth einer Tonne im Jahre	
	1899 t	1898 t	1899	1898	1899 Mk.	1898 Mk.
Masseln zur Giesserei	1 383 897	1 232 126	81 349	67 702	58,78	54,95
Masseln zur Flusseisenbereitung	5 475 399	4 850 367	299 981	244 082	54,79	50,32
Masseln zur Schweisseisenbereitung	1 222 687	1 172 802	68 223	62 248	55,80	53,08
Gusswaaren erster Schmelzung	48 672	45 440	5 657	4 236	116,23	93,22
Bruch- und Wascheisen	12 477	12 031	608	484	48,71	40,19
Verarbeitetes Roheisen.						
Gusseisen zweiter Schmelzung	1 732 754	1 546 442	322 253	270 027	185,98	174,61
Schweisseisen u. Schweissstahl	1 198 921	1 154 639	185 637	156 755	154,84	135,76
Flusseisen und Flussstahl	6 317 021	5 780 885	834 107	709 571	132,04	122,74

(Fortsetzung von Seite 233.)

	Menge t	Werth je 1000 Mk.
Bergbau:		
Steinkohlen	90 451 497	732 719
Braunkohlen	26 914 996	78 037
Erze	11 938 080	134 702
Salze	3 155 696	38 647
Hochofenindustrie	5 981 144	326 900
Fluss- und Schweisseisenfabrikation, Walzwerke:		
Rohschienen, Ingots	5 555 509	442 557
Halbfabrikate	1 653 915	144 084
Fertigfabrikate	5 061 792	686 536
Giessereibetriebe	1 583 876	317 553
Fabrikation von Kesselschmiedearbeiten	190 055	78 111
Eisenconstructionen	278 694	80 182
Maschinenindustrie	886 272	619 509
Lokomotiven und Lokomobilen	67 940	62 134
Schiffbau	140 000	71 998
Eisenbahn-, Strassenbahnwagenbau	175 865	62 777
Chemische Industrie: Gesammtproduction	8 311 279	947 902
Kautschuk-, Guttapercha- und Celluloidindustrie	15 896	79 132
Steinbruchindustrie	—	86 397
Cementindustrie	—	74 190
Thonwaaren	—	113 777
davon Porzellan	—	51 257
Glasindustrie	5 249 071	115 215

	Menge t	Werth je 1000 Mk.
Papier: Holzschleiferei	769000	26428
Celluloseindustrie	250698	48414
Papier- und Pappenfabrikation	777976	204701
Papierverarbeitungsindustrie	—	271654
Lederindustrie	—	336253

Russlands Erdölindustrie. Nach R. Wischin (Z. angew. 1900, 313) beträgt die gesammte Erdölproduction der Erde etwa 182 Mill. hk im Jahr, wovon 1899 auf Amerika gegen 81,5 Mill. und auf Russland 89 Mill. entfallen, wogegen alle anderen Erdöl producirenden Länder zusammen bloss den Rest von rund 11,5 Mill. hk erzeugten. Somit hat Russland Amerika bereits überflügelt und steht als erstes Land in Bezug auf Erdölproduction an der Spitze.

Die hauptsächlichsten Producte der Bakuer Erdölindustrie, welche in den Handel gebracht werden, sind folgende:

Benzin, welches in zwei Sorten erzeugt wird, die besonders in der russischen Gummiindustrie, zu Extractionszwecken und zum Motorenbetriebe Verwendung finden. Die leichtere Sorte hat ein spec. Gewicht von unter 0,715 bei 15° und darf bei der Destillation aus einem Glaskolben mit Glinsky'schem Dephlegmator bis 100° höchstens 5 Proc. Rückstand hinterlassen. Die schwere Sorte soll über 45° zu sieden beginnen und hat das spec. Gewicht von 0,720 bis 0,730.

Kerosin (Petroleum) hat ein spec. Gewicht von 0,826 bis 0,828, entflammt auf dem Abel'schen Apparat bei mindestens 28°, aber in der Regel höher, zeigt auf dem englischen Colorimeter eine Minimalfarbe 2,5 und hinterlässt beim Destilliren bis 270° einen Rückstand, dessen Menge im Maximum 20 Proc. beträgt. Der Aschegehalt beträgt im Maximum 10 mg bei Veraschung von 1000 g Kerosin. Die Leuchtkraft ist eine bedeutende und die Flammendepression so gering, dass die Flamme eines gewöhnlichen 10'''-Brenners in 10 Stunden kaum 10 bis 15 Proc. an Leuchtkraft verliert.

Solaröl. Spec. Gewicht 0,881 bis 0,892 bei 15° und einen Entflammungspunkt in der offenen Schale von mindestens 125°.

Gasöl. Dieses Oel ist ein Gemisch der minderwerthigsten Destillationsproducte, bildet aber ein werthvolles Material für die Leuchtgaserzeugung. Es hat ein spec. Gewicht von 0,878 bis 0,895 und einen Entflammungspunkt von mindestens 75° auf dem Martens-Pensky-Apparate.

Spindelöl. Dies ist die leichteste Marke von Schmieröl, welches für schnelllaufende Maschinentheile, besonders Spindeln, Verwendung findet. Das spec. Gewicht schwankt von 0,896 bis 0,900; der Entflammungspunkt soll, in der offenen Schale bestimmt, über 150° betragen, um eine Garantie für die Feuersicherheit des Oeles bei Anwendung in Spinnereien zu gewähren. Das Oel ist sehr kältebeständig und erstarrt noch nicht beim Abkühlen auf — 15°. Um ein Kriterium für die Abwesenheit von harzigen Producten zu gewähren, muss seine Farbe hellgelb sein.

Maschinenöl, welches zum Schmieren schwererer Lager sowie der Dampfcylinder solcher Maschinen dient, die unter einem Druck bis 6 Atm. arbeiten, hat das spec. Gewicht 0,905 bis 0,912, eine bedeutende Zähflüssigkeit, den Entflammungspunkt von mindestens 180° (offener Test) und einen Stockpunkt, der unter — 10° liegt. Bei diesem Oel wird eine verhältnissmässig helle Farbe verlangt.

Cylinderöl, mit einem spec. Gewicht von 0,911 bis 0,917, dem Entflammungspunkte von über 210° (offener Test), einer Viscositätszahl nach Engler von 12—15 bei 50° und einem Stockpunkte von mindestens + 5°. Es dient ausschliesslich zur Cylinderschmierung.

Masut, dunkle Destillationsrückstände, deren spec. Gewicht meist zwischen 0,912 und 0,915 schwankt. Bei Verwendung als Heizmaterial verlangt man einen Flammpunkt über 80° (offener Test).

Goudron, ganz schwere Destillationsrückstände, deren spec. Gewicht zwischen 0,930 und 0,940 liegt.

Oesterreich lieferte im J. 1898

Braunkohlen	21 083 361 t
Steinkohlen	10 947 522

ferner folgende Hüttenproducte:

Gold	71,5 k
Silber	40 304,9 k
Quecksilber	491 t
Kupfer	1 041
Kupfervitriol	209
Frischroheisen	837 767
Gussroheisen	120 070
Roheisen überhaupt . .	957 836
Blei	10 340
Bleiglätte	1 520
Zink	7 302
Zinn	48
Antimon	343

Ungarn in den Jahren:

		1897	1898
Gold	k	3 067,44	2 768,73
Silber	k	26 789,98	18 798,87
Kupfer	t	213	153
Blei		2 526	2 305
Eisenkies		42 696	58 079
Braunkohle		3 863 311	4 206 694
Steinkohle		1 072 549	1 239 498
Hochofenroheisen		402 503	448 620
Giessereiroheisen		17 397	20 783
Rohantimon- und Antimonmetall		783	859
Quecksilber		0,6	6,8
Mineralöl		2 299	2 471
Zinn (Löth-)		2	1
Wismuth		5	3
Cementkupfer		—	19

Frankreich förderte im J. 1899:

Steinkohlen	32 331 053 t
Braunkohlen	602 735

Schweden lieferte im J. 1898 Steinkohlen 236 277 t
1899 „ 239 344

ferner im J. 1899 . . . . 497 727 t Eisen, sowie

Gold	106,25 k
Silber, Halbproduct . .	8 365 k
„ Schlussproduct .	2 290
Blei, Halbproduct . . .	2 300 t
„ Schlussproduct . .	1 606
Kupfer, Halbproduct . .	1 173
„ Schlussproduct .	178
Zinkblende, geröstet . .	24 200

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika lieferte im J. 1900 258 539 650 st. t (à 907,185 k) Steinkohlen.

Canada förderte 1899 4 565 993 t Steinkohlen und 808 570 Fass Erdöl.

Japan 1898:

Gold (Quarz)	950,68 k
Gold (Seifen)	208,61
Silber	60 443,39
Kupfer	21 023 t
Blei	1 702
Zinn (Aus Gruben)	34
Zinn (Seifen)	7
Roheisen	20 589
Stahl und Schmiedeisen	1 101
Rohstahl	1 920
Schwefelkies	8 726
Quecksilber	14
Antimon raffinirt	232 t
Antimon roh	1 004
Manganerz	11 497
Braunkohle	6 598 033
Anthracit	53 175
Natürlicher Koks	44 825
Rohpetroleum	50 533 740 *l*
Schwefel	10 321 t

Die Stahlproduction (Reichsanzeiger) der wichtigsten Länder wird für 1899 auf 26 841 755 t geschätzt gegen 23 866 308 t im vorhergehenden Jahre. Die Gusseisenproduction wird auf rund 40 Mill. t geschätzt; von diesen 40 Mill. haben wohl 28 Mill. t oder 70 Proc. zur Herstellung von Stahl Verwendung gefunden. Ein Vergleich der Stahlproduction in den zehn wichtigsten Ländern stellt sich wie folgt:

	1880	1895	1898	1899
Vereinigte Staaten	1 287 983 t	6 312 074 t	8 970 772 t	10 702 209 t
Deutschland	624 418	2 830 468	5 734 307	6 290 434
Grossbritannien	1 341 690	3 365 109	4 638 345	4 933 010
Frankreich	388 894	714 523	1 441 633	1 529 182
Belgien	132 052	454 619	653 130	729 920
Oesterreich-Ungarn	134 218	330 000	860 000	950 000
Russland	295 568	574 112	1 153 000	1 250 000
Schweden	28 597	197 177	265 121	257 000
Italien	—	55 000	60 000	80 000
Spanien	—	65 000	90 000	120 000
	4 233 420 t	14 898 082 t	23 866 308 t	26 841 755 t

Die Erzeugung von basischem Stahl wird für das Jahr 1899 für die leitenden Industrieländer wie folgt angegeben:

	Bessemer	Martin	Zusammen
Grossbritannien	525 657 t	299 403 t	825 060 t
Vereinigte Staaten	—	2 000 000	2 000 000
Deutschland	3 973 225	1 693 825	5 667 050
Belgien	—	95 000	95 000
Frankreich	535 059	—	535 059
Oesterreich-Ungarn	125 000	170 000	295 000
	5 158 941 t	4 258 228 t	9 417 169 t

Goldproduction der Erde betrug (nach **Rothwell**: Mineral Industrie):

	1897 k	1898 k	1899 k
Europa:			
Deutsches Reich (*d*)	376,0	111,0	*e* 111,0
Oesterreich	67,6	71,5	*e* 71,5
Ungarn	3 068,0	2 768,0	*e* 2 768,0
Frankreich	276,0	267,0	*e* 267,0
Italien	316,0	187,9	*e* 187,9
Norwegen	1,0	*e* 1,0	*e* 1,0
Portugal	16,7	6,8	*e* 6,8
Russland	32 408,2	37 217,0	36 056,3
Spanien	57,0	*e* 60,0	*e* 60,0
Schweden	113,3	125,9	125,9
Türkei	12,0	*e* 11,6	*e* 11,6
Grossbritannien	52,6	9,0	*e* 15,1
Nordamerika:			
Vereinigte Staaten	89 092,4	97 932,9	105 471,0
Canada	9 068,6	20 613,9	31 674,6
Neufundland	93,3	*e* 93,3	*e* 93,3
Mexico (*a*)	10 715,0	12 398,5	13 960,1
Centralamerika	*e* 789,9	*e* 760,0	*e* 730,0
Südamerika:			
Argentinien	207,0	*e* 207,0	*e* 207,0
Bolivia	517,0	*e* 517,0	*e* 517,0
Brasilien	2 200,0	2 383,0	2 383,0
Chili (*b*)	2 118,0	1 866,2	1 700,0
Columbia	*e* 5 868,2	5 567,3	5 115,9
Ecuador	*e* 199,9	59,0	*e* 59,0
Brit.-Guyana	3 156,9	3 082,0	3 367,5
Holl.-Guyana	1 025,8	856,0	838,9
Franz.-Guyana	1 861,7	2 474,0	2 490,5
Peru	*e* 700,0	*e* 982,0	*e* 990,0
Uruguay	*e* 57,9	*e* 57,9	*e* 57,9
Venezuela	1 591,0	*e* 1 500,0	*e* 1 450,0
Afrika:			
Süd-Afrikanische Republik	85 342,6	117 470,8	109 782,6
Rhodesia	*Nicht*	652,5	1 687,0
Soudan	*e* 84,0	*e* 84,0	*e* 84,0
Westküste	1 504,1	1 083,7	*e* 1 053,3
Madagascar	601,9	*e* 98,0	*e* 98,0
Asien:			
Borneo	167,0	*e* 167,0	*e* 167,0
China	*e* 9 992,8	*e* 9 992,8	*e* 10 000,0
Brit.-Indien	10 983,4	11 684,9	12 618,2
Japan	1 073,3	1 190,0	*e* 1 805,6
Corea	1 646,1	1 724,0	*e* 1 724,0
Malayische Halbinsel	777,5	*e* 777,5	*e* 790,0
Australasien:			
7 Colonien	78 981,8	93 732,3	119 185,6
Andere Länder (*f*)	677,1	677,1	752,4
Summe	357 858,2	431 515,8	469 929,9

(*a*) Die Zahlen gründen sich auf den Export von Erzen, Kupferstein u. s. w. und auf das vermünzte Gold. — (*b*) Berechnet nach dem Export. — (*c*) Nach der Statistik „de l'Industrie Minérale", 1899. — (*d*) Hier ist nur die Production aus eigenen Erzen angeführt; vgl. S. 237. — (*e*) Geschätzt. In jenen Fällen, in welchen nichts anderes bemerkt wird, wurden die Productionsziffern officiellen Quellen entnommen oder wurden von den Hütten direct mitgetheilt. — (*f*) Inbegriffen Abyssinien, Serbien, Persien, Holländ.-Indien, Formosa und die Philippinen.

Etwas abweichend davon sind die Angaben der amtlichen „Statistique de l'Industrie minérale en France et en Algérie pour l'année 1898":

Jahr	Staaten und Gebiete	Feingold k	Feinsilber k
1898	Südafrikanische Republik	118 913	—
1898	Vereinigte Staaten	96 995	1 693 563
1898	Australien	93 002	534 360
1898	Russland	33 692	3 464
1898	Canada	20 615	137 915
1898	Mexico	16 525	1 769 149
1898	Britisch-Indien	11 486	—
1898	China	9 993	—
1898	Columbia	5 567	51 200
1898	Brasilien	3 809	—
1898	Britisch-Guyana	2 939	—
1898	Ungarn	2 764	18 784
1898	Venezuela	2 306	—
1898	Chili	2 118	143 514
1898	Französisch-Guyana	1 855	—
1898	Corea	1 724	—
1898	Peru	982	179 824
1898	Japan	869	51 638
1898	Centralamerika	790	50 500
1898	Holländisch-Guyana	788	—
1897	Afrikanische Goldküste	621	—
1898	Bolivia	500	342 138
1898	Argentinien	474	10 210
1898	Italien	250	25 568
1898	Ecuador	200	240
1898	Holländisch-Indien	130	40
1898	Schweden	126	2 032
1898	Deutschland (vgl. jedoch S. 237)	111	173 329
1898	Madagascar	98	—
1898	Sudan	84	—
1898	Oesterreich	73	39 378
1898	Uruguay	52	—
1896	Serbien	20	570
1896	Türkei	11	7 007
1898	Grossbritannien und Irland	10	6 575
1898	Portugal	7	119
1898	Kapland u. s. w.	4	—
1897	Norwegen	1	6 784
1898	Frankreich	—	14 340
1898	Griechenland	—	41 950
1898	Spanien	—	238 873
1898	Algerien	—	213
		430 504	5 543 277

Anfangs Juli 1900 kostete in Hamburg 1 k Gold 2784 Mark (Gold), 1 k Silber 83,5 Mark, Ende Juli sogar nur 82,1 Mark.

Den werthvollen statistischen Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel, Aluminium und Quecksilber von der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft (7. Jahrg.) seien folgende Angaben entnommen:

Die Zusammenstellung des ungefähren Werthes der Productionen ergibt folgendes Bild:

In Tausend Mark.

	1890	1892	1894	1895	1896	1897	1898	1899
Kupfer . .	300 000	276 000	261 000	296 000	361 000	403 000	434 000	693 000
Blei . . .	142 000	133 000	116 000	134 000	150 000	172 000	206 000	230 000
Zink . . .	159 000	152 000	116 000	120 000	139 000	153 000	189 000	240 000
Zinn . . .	105 000	121 000	101 000	95 000	87 000	86 000	99 000	174 000
Quecksilber .	20 100	13 500	11 600	14 200	14 200	15 500	15 300	15 300
Nickel . .	11 200	16 800	17 100	11 400	11 100	11 900	17 200	18 400
Aluminium .	—	2 500	5 000	4 300	4 300	8 500	8 900	12 600

Production von Rohblei (t):

Länder	1885	1890	1895	1896	1897	1898	1899
Deutschland . .	93 600	101 000	111 000	113 800	118 900	132 700	129 200
Spanien . . .	106 000	140 300	154 500	168 600	171 700	180 500	161 800
Grossbritannien .	60 000	48 500	45 500	57 200	40 000	50 000	41 500
Oesterreich . .	8 600	8 300	8 100	9 800	9 700	10 300	12 000
Ungarn . . .	3 700	1 200	2 300	1 900	2 500	2 300	
Italien	16 000	17 700	20 000	20 800	20 500	22 500	18 200
Belgien . . .	10 000	9 600	15 600	17 200	17 000	19 300	16 500
Frankreich . .	5 000	4 600	7 600	8 200	9 900	10 900	11 200
Griechenland .	9 000	14 200	16 800	14 700	16 000	19 200	18 400
Andere Länder Europas . .	2 000	2 000	3 500	3 500	3 500	3 800	3 800
Verein. Staaten v. Nordamerika .	117 800	129 300	142 700	158 600	179 400	207 300	197 000
Mexico . . .	17 500	22 300	68 000	63 200	69 800	70 600	85 000
Canada [1]) . . .	—	—	5 000	11 000	18 100	15 700	8 100
Australien [2]) . .	2 000	40 500	38 000	30 000	22 000	50 000	70 000
Südamerika und Ostindien [3]) .	—	—	—	600	2 000	1 300	2 000
	452 200	539 500	638 600	679 100	701 000	796 400	774 700

1) Die Zahlen umfassen das in den Vereinigten Staaten aus canadischen Erzen hergestellte Blei, sowie die canadische Ausfuhr an Silberblei, die aber ganz unbedeutend ist.

2) Hier bleibt derjenige Theil der Production ausser Betracht, der nicht nach Europa und Amerika ausgeführt wird. Die Gesammtproduction Australiens betrug 1899: 87 000 t, gegen 67 000 i. J. 1898.

3) Einfuhr aus Chile, Peru und Ostindien in Europa.

Production von Kupfer nach Merton & Cp. (Engl. tons à 1016 k):

	1891	1895	1896	1897	1898	1899
Algier	120	35	—	—	50	—
Argentinien	210	150	100	200	125	65
Australien	7 500	10 000	11 000	17 000	18 000	20 750
Oesterreich	965	1 110	1 075	1 210	1 110	915
Bolivien — Coro-coro	2 150	2 250	2 000	2 200	2 050	2 500
Canada	3 500	4 000	4 000	5 905	8 040	6 730
Chile	19 875	22 075	23 500	21 900	24 850	25 000
Kapland	5 900	7 080	7 460	7 440	7 060	6 490
England	720	580	555	520	640	550
Deutschland — Mansfeld	14 250	14 860	18 265	17 960	18 045	20 785
And. deutsche Minen	1 900	1 695	1 800	2 185	2 040	2 675
Ungarn einschl. Bosnien und Serbien	285	200	210	445	430	590
Italien	2 200	2 500	3 400	3 480	2 965	3 000
Japan	17 000	18 430	21 000	23 000	25 175	27 560
Mexico	5 200	11 620	11 140	13 370	16 435	19 335
Neufundland	2 040	1 800	1 800	1 800	2 100	2 700
Norwegen	1 245	2 685	2 500	3 450	3 615	3 890
Peru	280	450	740	1 000	3 040	5 165
Russland	4 800	5 280	5 100	6 025	6 260	6 000
Schweden	655	515	500	545	480	520
Spanien und Portugal	53 915	54 950	53 325	53 060	52 375	52 170
Vereinigte Staaten	128 179	172 300	203 893	216 060	234 271	262 206
Venezuela — Aroa	6 500	—	—	—	—	—
	279 391	334 565	373 363	398 755	429 156	469 310

Aluminiumproduction in hk:

	Deutschland Production	Schweiz Production	England Production	Frankreich Production	Verein. Staaten Production	Total-Production
1885	100	—	10	20	3	133
1890	—	405	700	370	278	1 754
1891	—	1 686	525	360	761	3 333
1892	—	2 373	410	750	1 336	4 870
1893	—	4 374	—	1 370	1 413	7 158
1894	—	6 000	—	2 700	3 703	12 404
1895	—	6 500	—	3 600	4 167	14 268
1896	—	7 000	—	3 700	5 896	16 598
1897	—	8 000	3100	4 700	18 144	33 944
1898	—	8 000	3100	5 650	23 587	40 337
1899	—	13 000	5000	10 000	29 484	57 484

Production an Rohzink nach Merton & Cp. (engl. Tonnen):

	1890	1895	1896	1897	1898	1899
Westdeutschland, Belgien, Holland . . .	137 630	172 135	179 730	184 455	188 815	189 955
Schlesien	87 475	94 015	95 875	94 045	97 670	98 590
Grossbritannien . . .	29 145	29 495	24 880	23 550	27 940	31 715
Frankreich und Spanien	18 240	22 895	28 450	32 120	32 135	32 955
Oesterreich	7 135	8 355	9 255	8 185	7 115	7 190
Russland	3 620	4 960	6 165	5 760	5 575	6 225
	283 245	331 855	344 355	348 115	359 250	366 630
Vereinigte Staaten . .	59 851	78 206	76 105	88 207	102 395	115 855
Engl. Tonnen . . .	343 096	410 061	417 460	436 322	461 645	482 485
Metr. Tonnen . . .	348 585	416 621	424 141	443 302	469 031	490 205

Quecksilberproduction.

Jahr	Vereinigte Staaten von Nordamerika t	Spanien t	Oesterreich-Ungarn t	Russland t	Italien t	Gesammt t
1890	796	1819	542	292	449	3898
1891	794	1790	570	324	330	3808
1892	971	1657	542	343	325	3838
1893	1047	1665	512	200	273	3697
1894	1056	1609	519	196	258	3638
1895	1179	1506	535	434	199	3853
1896	1036	1524	564	492	186	3802
1897	965	1728	532	617	192	4034
1898	1058	1691	491	362	173	3775
1899	993	1357	500	360	206	3416

Ueber die Production von Quecksilber in Mexico, China, Japan, Chile und Peru sind zuverlässige Angaben nicht zu erhalten. Die „Mineral Industry“ gibt zwar die mexicanische Production wie folgt an:

	1893	1894	1895	1896	1897	1898	1899
t	286	300	213	218	294	353	324

doch ist die Production in Wirklichkeit viel höher, da in Mexico eine ganze Anzahl kleiner, von Eingeborenen betriebenen Minen existiren, von denen Productionsangaben nicht zu erhalten sind.

III. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Kalk.

Glas.

Entfärben von Glas. Nach R. Moser (D. R. P. Nr. 108 595) besteht die Mischung, welche zweckmässig mit Glassatz gemengt dem geschmolzenen Glase zugesetzt wird, aus 30 Th. Mangansuperoxyd, 25 Th. Selen, 20 Th. Wismuthoxyd, 15 Th. Nickeloxydulhydrat und 10 Th. Arsenigsäure.

Zur Herstellung von purpur-, hoch- oder rosenrothen Lüsterfarben vermischt man nach R. Zsigmondy (D. R. P. Nr. 108 681) Gold-Schwefel-Harzlösungen, wie sie zur Herstellung von Glanzgold im Handel sind, mit Lösungen organischer Siliciumverbindungen, welche man erhält, indem man z. B. Alkohole, ätherische Oele, Harzlösungen mit Siliciumchlorid versetzt und nach Beendigung der unter Chlorwasserstoffabspaltung verlaufenden Reaction den Ueberschuss des Siliciumchlorids durch Kochen verjagt. Statt des Siliciumchlorids können andere Silicium-Halogen- oder -Oxyhalogen-Verbindungen, auch Siliciumchloroform, zur Vermischung verwendet werden, und zwar ausser mit den schon erwähnten Verbindungen, wie Alkoholen u. dgl., mit solchen Ketonen, Mercaptanen, Aldehyden, additionsfähigen Kohlenwasserstoffen, welche mit Siliciumchlorid u. dgl. in Reaction treten und auf die Gold-Harzlösungen nicht fällend wirken. Der Kieselsäuregehalt der so erhaltenen Flüssigkeiten ist zu bestimmen und darauf die Vermischung mit Goldresinatlösung von bekanntem Goldgehalt so vorzunehmen, dass auf ein Theil metallischen Goldes 0,7 bis 5 Th. Kieselsäure kommen. Je weniger Kieselsäure im Verhältniss zum Gold in der Mischung enthalten ist, desto tiefere Farbtöne werden erhalten. Eine häufig eintretende nachträgliche Veränderung der Farben beim Stehen an der Luft kann man durch Zusatz von Metallresinaten, z. B. Wismuth-, Zink-, Baryum-, Calcium-, Strontium-, Cer-, Zirkon-, Bleiresinat, zu den beschriebenen Mischungen verhindern. Wismuthresinat gibt den Lüstern einen violetten Ton, die andern Resinate verändern die Färbungen nur wenig.

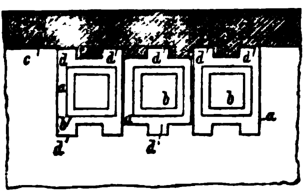
Nach dem Zusatzpat. 113 170 wird Colophonium (3 g) mit Schwefel (50 g) auf 270° erhitzt, das Reactionsproduct in (70 cc) absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung mit einer wässerigen Silbernitratlösung (6 g in 6 cc) auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stunde erhitzt und dann in viel Wasser eingegossen. Das sich abscheidende Silber-Schwefelresinat wird in Spiköl gelöst und im Augenblick des Gebrauchs mit der kieselsäurehaltigen Gold-Schwefelharzlösung, welche für sich Rosa- bis Rothlüster gibt, vermischt. Die Lösung wird auf den Scherben gestrichen und der letztere in rauchfreier Muffel schwach gebrannt, wobei gelbrothe bis gelblich-rosenrothe Lüsterfarben entstehen.

Gläser und Emaillen durch Zusatz von Titansäure weiss zu trüben. Wuppermann & Cp. (D. R. P. Nr. 115 016) haben ermittelt, dass künstlich hergestellte reine Titansäure, geglüht, unlöslich in den Gläsern wird, und dass damit eine ausgezeichnete weisse Trübung zu erhalten ist, wenn man sie nicht mit den Emailsätzen verschmilzt, sondern ganz so wie bisher das Zinnoxyd mit den fertig geschmolzenen, farblosen oder farbigen Gläsern oder Emaillen vertheilt oder mahlt und im Uebrigen verfährt wie sonst. Auch bei starkem Einbrennen dieser Emaillen auf die Metalle werden dann selbst kleine Mengen geglühter Titansäure nicht gelöst, sondern bleiben in den Gläsern und Emaillen fein vertheilt und bewirken eine gleichmässige, auch an den Kanten beständige weisse Trübung, welche der Zinnoxydtrübung vollkommen ebenbürtig ist. Eine Menge von 10 Proc. Titansäure zu den geschmolzenen Gläsern oder Emaillen gestattet bereits die Herstellung einer vollkommen gedeckten weissen Emaillirung.

Glasschmelzofen. Nach Henning & Wrede (D. R. P. Nr. 109 357 u. 112 896) ist die bekannte Einrichtung der Schwimmer für die theilweise Ueberdeckung des Schmelzraumes dadurch nutzbar gemacht, dass jeder Schwimmer *a* (Fig. 83) mit einem abnehmbaren, etwa mit Oese versehenen Deckel *b* abgedeckt ist. Die Schwimmer haben beliebige, aber immer solche Gestalt, dass sie unter einander und gegen die Wannenwand *c* dicht schliessen. Um ihre Fortbewegung auf der Glasoberfläche zu verhindern, können sie mit einer in entsprechende Vertiefungen der Wannenwand eingreifenden Verzahnung *d* versehen sein.



Fig. 83.



Zange zum Formen von Flaschenmundstücken von F. W. Simpson (D. R. P. Nr. 113 172), — E. Böhringer (D. R. P. Nr. 105 679), — H. G. Waite (D. R. P. Nr. 105 889), — H. Severin (D. R. P. Nr. 108 518).

Schmiermittel für Glasformen. An Stelle des beim Blasen von Hohlglaskörpern in Formen verwendeten Fettes, Russes u. dgl., wodurch das Anhaften des Glases an die Form verhindert werden soll, ver-

wendet O. Beyreuther (D. R. P. Nr. 109196) ein Schmiermittel, welches gewonnen wird durch bis zu beliebiger Consistenz getriebenes Kochen, von Holzmehl oder Korkmehl, zerkleinerten harzigen Stoffen und Holzkohle in Oel. Durch Zusatz von Wachs, Talg, Harz kann das flüssige bis dickflüssige Mittel zu fester Consistenz gebracht werden. Die gröberen nach dem Kochen noch bleibenden Festkörper können durch Seihen entfernt werden.

Einrichtung zum selbstthätigen Ueberführen bestimmter Mengen geschmolzenen Glases aus dem Schmelzbehälter in die Glasform o. dgl. des Glasmaschinen-Syndikat (D. R. P. Nr. 112589). — Maschine zum Herstellen von Hohlglas von H. W. Heerdt (D. R. P. Nr. 105842, 114291 u. 114292).

Herstellung gemusterter Glastafeln nach W. Pilkington (D. R. P. Nr. 114290) und H. J. Sturm (D. R. P. Nr. 114918). — Herstellung von rauhen Befestigungsschichten auf Glas nach A. J. Davis (D. R. P. Nr. 114294).

Herstellung verzierter Glastafeln. Nach P. Th. Sievert (D. R. P. Nr. 107788) erfolgt das Eindrücken der auf einer verbrennbaren Fläche befestigten Glaskörner in die Glasmasse und das Auswalzen dieser letzteren zu einer Tafel durch eine einzige Walze gleichzeitig.

Nach dem Pat. Nr. 109363 desselben wird zur Herstellung von Glashohlkörpern empfohlen, das Ausbreiten flüssiger Glasmasse auf einer Platte bis zur völligen Bedeckung der letzteren, Abschlichten der Oberfläche der Glasmasse (durch Walze, Stempel oder dgl.), Festhalten der Glasmasse an ihren Rändern durch aufgelegte mit der Platte verbundene Rahmen oder durch die Ränder auf die Glasschicht aufgebrachter Formen und Auftreiben der an den Rändern festgehaltenen Glashaut vermittels eines durch Durchbrechungen der Platte auf die Glasschicht wirkenden Druckmittels, z. B. Pressluft, welche durch Durchbrechungen der Platte unter die Glasschicht tritt.

Nach den Zusatzpat. Nr. 111393 u. 112091 wird das Glaspulver oder zugeschnittene Glasstücke u. s. w. nach dem Ausbreiten der bildsamen Glasschicht auf dieselbe aufgebracht, und dann die Glasschicht aufgebläht. Auch kann man vor dem Aufblähen eine zweite Glasschicht über das Glaspulver ausbreiten, oder das Glaspulver vor dem Aufbringen der ersten Glasschicht auf der Unterlagsplatte ausbreiten, wobei die Luftzuführungsöffnungen dieser Unterlage mit kleinen Ventilen verschlossen sein müssen. Im ersten Falle erscheint das Glaspulver auf der Innenseite, im zweiten innerhalb der Wandstärke, im dritten auf der Aussenseite des entstandenen Glashohlkörpers aufgeschmolzen.

Herstellung von Glastafeln. Nach P. Th. Sievert (D. R. P. Nr. 106084) werden hohle, aus Eisen bestehende Walzen benutzt, die auf ihrer durchbrochenen, mit dem Hohlraum in Verbindung stehenden Oberfläche mit einem Faserstoffgewebe versehen sind. Dieses wird während des Walzvorganges durch in das Innere der Walze ein-

geführtes Wasser nass gehalten. Mehrere dieser Walzen können in einem Rahmen vereinigt sein, wobei zwecks allmählichen Auswalzens der Glasmasse den vorderen Walzen zweckmässig ein kleinerer Durchmesser, als den hinteren gegeben wird. — Derselbe empfiehlt das Ausstanzen von Glastafeln (D. R. P. Nr. 109 110).

Asbestglas der Sächsischen Glaswerke (D. R. P. Nr. 106 078) besteht aus Glas und einer mit ihm verschmolzenen Einlage oder Umkleidung von Asbest.

Herstellung von Belagplatten aus Glas mit unterschnittenen Befestigungsstegen von M. Baumgärtel (D. R. P. Nr. 111 996). — Nach Angabe desselben (D. R. P. Nr. 113 171) bestehen die Versteifungen aus Metallstreifen oder Metallgittern, welche an oder in die Ränder der Glastafeln eingeschmolzen sind und zwar hochkant stehend, so dass sie in Aussehen und Wirkung den bei Eisenconstructionen gebräuchlichen Trägern ähneln. Sie können auch aus Asbestgeflecht bestehen und durch weitere die Platte durchquerende Träger gleicher Art ergänzt sein.

Zur Herstellung von dünnem Tafelglas mit Draht oder Asbestversteifung wird nach Baumgärtel (D. R. P. Nr. 110 236) ein Glashohlcylinder, dessen Abmessungen der Grösse der zu gewinnenden Tafel entsprechen, innerhalb eines Mantels von Drahtgeflecht bis zur Berührung bez. theilweisen Durchdringung aufgeblasen, darauf in der von der Tafelglasherstellung her bekannten Weise aufgetrennt, gestreckt und geglättet, wobei eine innige Vereinigung von Glas und Drahtgeflecht entsteht. Das Drahtgeflecht kann auch durch ein Geflecht von Asbestfäden ersetzt werden.

Walzen von Glastafeln von E. Offenbacher (D. R. P. Nr. 108 807, 108 809, 111 470 u. 111 471).

Zur Herstellung von Drahtglas in einheitlichem Guss wird nach M. Baumgärtel (D. R. P. Nr. 110 235) das einzubettende Drahtgeflecht in genügender Entfernung von der Unterlage, auf welcher das Auswalzen der Drahtglastafel vor sich gehen soll, unterstützt durch solche Unterlagen, welche entweder während des Auswalzens von selber verschwinden oder vor Erhärtung der Glasmasse zurückgezogen werden. Im ersteren Falle verwendet man Glasputzen, welche sich in der geschmolzenen Glasmasse auflösen, oder Unterstützungskörper aus verbrennlichem Material, welche bei Berührung mit dem geschmolzenen Glase verbrennen. Im zweiten Falle beginnt man an einem Ende der Giesstafel mit dem Giessen und Auswalzen und schreitet nach dem anderen Ende fort, indem das Drahtgeflecht durch untergreifende Metallschienen gehalten wird, die erst unmittelbar vor der flüssigen Glasmasse weggezogen werden, sei es nach unten in Aussparungen in der Giesstafel, sei es seitwärts.

Verfahren zur Auskleidung von Hohlkörpern, insbesondere Röhren und dgl. mit Glas von L. Bergier (D. R. P. Nr. 108 262) beginnt damit, dass man das auszukleidende Rohr auf eine

massige Unterlage so aufstellt, dass sich sein Lichtes mit einer in der Unterlage befindlichen Höhlung von congruentem Umriss deckt. Darauf wird eine an der Pfeife hängende Glasblase durch Schwenken in einen Schlauch von solcher Länge ausgereckt, dass er beim Einsenken in das aufgestellte Rohr den Boden der Höhlung berührt, während sein oberes an der Glaspfeife haftendes Ende noch merklich oberhalb des Rohres zu sehen ist. Wird nun der Schlauch aufgeblasen, so liegt die entstehende auskleidende Glasblase den Röhrenwänden glatt an und steht nur mit den abzusprengenden Wölbungen oben und unten über, während es bei Aufstellung der Röhren mit freier Durchsicht für den Glasbläser schwierig ist, die zweckmässige Länge und Lage des vor dem Aufblasen zu bildenden Glasschlauches genau zu treffen und ein Ueberstehen oder Nicht-Ausreichen der Glasauskleidung zu vermeiden. Das Verfahren ist auch bei Krümmern anwendbar. — Ueberziehen der Innenwände von Metallrohren mit Glas nach demselben (D. R. P. Nr. 108 337).

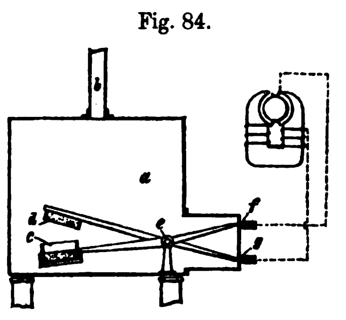
Der Apparat von A. Houghton (D. R. P. Nr. 107 587) erlaubt die Herstellung von Glasröhren von möglichster Gleichmässigkeit in Wand und Lichtem, indem er die Glasmasse während des Ausziehens dem störenden Einfluss der Schwerkraft entzieht. Dies wird erreicht, indem die Glasbläserpfeife, welche die auszuziehenden Glaskörper trägt, an einem Schlitten befestigt ist, der zwischen zwei Führungspfosten lothrecht emporgezogen wird, während das untere Ende des Glaskörpers durch eine am Fussgestell der Vorrichtung befestigte Zunge gehalten wird. Das Ausziehen kann, statt von unten nach oben, auch umgekehrt vorgenommen werden; immer aber ist möglichst gleichmässige Bewegung des Schlittens für die Erzielung eines guten Productes wesentlich.

Maschine zum Formen von Glasröhren von J. B. Conde (D. R. P. Nr. 109 646). — Nach G. W. Blair (D. R. P. Nr. 106 768) wird flüssige Glasmasse in einer Form mit senkbarem Boden durch einen Pressstempel gepresst und dann durch Senken des Bodens, in dem sie durch Gewinde festgehalten wird, ausgezogen, wobei durch gleichzeitiges Einblasen von Pressluft durch den durchbohrten Pressstempel ein cylindrischer Hohlkörper entsteht.

Herstellung von Glasmosaik. Nach J. von der Forst (D. R. P. Nr. 111 995) sollen Kunstverglasungen unter Zuhilfenahme der galvanischen Metallfällung hergestellt werden. Zu diesem Zwecke werden die passend zugeschnittenen Glasstücke an ihren Kanten unter Verwendung eines säurebeständigen Klebestoffes mit einem Graphitüberzuge versehen, auf welchem nach bekannten galvanoplastischen Methoden ein Kupferbelag niedergeschlagen wird. Die in solcher Weise mit einer Kupfereinfassung versehenen Glasstücke werden nun der Bildvorlage entsprechend zusammengelöthet. Die Glaskanten können auch auf beliebige andere Weise leitend gemacht werden (Metallfolie). Die so hergestellten Kunstverglasungen sind bedeutend stabiler als die bisherigen Bleiverglasungen.

Irisiren von Glas. Nach Rindkop's Söhne (D. R. P. Nr. 111 394) wird der zu irisirende Glasgegenstand an der Pfeife in noch glühendem Zustande in den geschlossenen Kasten *a* (Fig. 84) mit Abzug *b* gebracht, in welchem die zur Hervorbringung der Anlauffarben geeigneten Metallsalze verdampft werden, indem sie auf die mit Elektrodenkohle belegten Backen *c* und *d* einer (bei *e* isolirten) Zange aufgebracht und nach Schliessen der Zange durch bei *f* und *g* zugeführten elektrischen Strom erhitzt werden.

Fig. 84.



Zellenschmelz- und Mosaikarbeiten. Nach Th. Pfister (D. R. P. Nr. 107 338) werden an Stelle der bisherigen Metallstreifen zur Einfassung für Zellenschmelz- und Mosaikarbeiten Perlen verwendet, welche auf Draht oder Schnur aufgereiht und in Firniss, Wachs oder dgl. getaucht sind, um sie zur Formgebung geeigneter zu machen. Diese Perlenschnüre lassen sich in technischer wie in künstlerischer Hinsicht vortheilhafter verwenden wie die Metallstreifen; sie lassen sich leicht in jede beliebige Form bringen, der Natur und dem Stile des betreffenden Gemäldes anpassen, und sie trotzen den Witterungseinflüssen besser als Metallrahmen.

Das Verfahren zur Herstellung von Zellenschmelzarbeiten auf einer Unterlage von Thon von Pfister (D. R. P. Nr. 112 004) besteht darin, dass man zunächst auf einer Unterlagplatte die den Umrissen des Musters entsprechenden Metallstege aufklebt, hierauf die so erzeugten Zellen mit Glasstaub, zerkleinerten Glastheilchen oder dgl. nur bis zu einem Theile ihrer Höhe und alsdann mit Thon vollends und über die Zellenräder hinaus soweit auffüllt, wie dies die dem fertigen Arbeitsstücke zu gebende Stärke oder Dicke verlangt. Hierauf kehrt man das Ganze um, entfernt die jetzt oben befindliche Unterlagplatte und erwärmt das Arbeitsstück bis zum Schmelzen der Glastheilchen und Sintern des Thons im Brennofen. Anstatt bei Beginn des Verfahrens die Zellenzwischenräume nach Aufkleben der Metallstege mit der zu verwendenden Glasmasse gleich dauernd zu füllen, kann man sie auch zunächst vorübergehend mit einer anderen zweckentsprechenden pulverigen oder feinkörnigen Masse zum Theil füllen. Nach erfolgtem Aufbringen und theilweisem Erhärten des Thons wird diese Masse wieder entfernt, und dann erst werden die Zellen nach Umkehren des Arbeitsstückes mit den zu schmelzenden Glastheilchen bis oben hin angefüllt. Hierauf wird das Arbeitsstück im Brennofen wie oben erwärmt.

Herstellung von Verzierungen aus Glaskügelchen oder blinden Perlen nach Th. Pfister (D.R.P. Nr. 111 598 u. 112 132).

Glasverzierung. Nach F. Rathgen und H. Mäckler (D. R. P. Nr. 113 491) wird die wiederzugebende körperliche Darstellung zunächst in Gyps, welchem auch Sand, Flussspath, Porzellanfarben, beigemengt sein kann, angefertigt. Das Gypsmodell wird mässig gebrannt, ein Glasstück darauf gelegt und beides, Glas- und Gypsform bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Das Glas dringt in alle Vertiefungen der Gypsform ein und zeigt, nachdem letztere mit Wasser aufgeweicht, die in Gyps angefertigte Darstellung in negativer Wiedergabe. Die Oberfläche erscheint durch eingeschmolzene Gypstheilchen mattweiss.

Herstellung mehrfarbiger Bilder auf Glas durch Uebertragung der einzelnen Farben auf die mit einem Lacküberzug versehene Bildplatte. Nach Glasbilderindustrie M. Frankl & Cp. (D. R. P. Nr. 111 732) wird die Glasplatte mit einem farbenaufsaugenden Lack, z. B. einer Lösung von Kopallack in Terpentin, überzogen. Auf den Lack werden die einzelnen Farbblätter nach einander ohne vorheriges Trocknen abgezogen.

Streckofen für Tafelglas beschreibt A. Harpf (Chemzg. 1900, 621).

Zusammensetzung und Eigenschaften von Phosphatgläsern untersuchte O. Inwald (Chem. Ind. 1899, 376). Es wurde die Zusammensetzung des Schwarz'schen Normalglases $6SiO_2 . CaO . Na_2O$ zu Grunde gelegt und in dieser die Kieselsäure in wechselnden Verhältnissen durch Phosphorsäure ersetzt. Die Schmelzversuche ergaben, dass Versätze, die den Normalgläsern entsprechen, nur dann noch Gläser ergeben, wenn nicht mehr als 0,25 Mol. SiO_2 durch ebensoviel P_2O_5 ersetzt sind, was einem Procentgehalt an phosphorsaurem Kalk = 15,5 entspricht. Ferner ergab sich, dass das Auflösungsvermögen fast normaler Gläser für phosphorsauren Kalk ein sehr geringes ist; denn schon beim Ersatz von 0,025 Mol. SiO_2 durch ebensoviel P_2O_5 entsprechend einem Gehalt von 1,61 Proc. phosphorsaurem Kalk findet eine Ausscheidung desselben beim langsamen Abkühlen wieder statt. In Normalgläsern lässt sich der phosphorsaure Kalk in erheblicheren, beim Erkalten eine gleichmässige, genügend starke Trübung hervorrufenden Mengen nur bei Anwendung sehr hoher Temperaturen einführen. In Normalgläsern lassen sich nicht mehr als 0,25 Mol. Kieselsäure durch ebensoviel Phosphorsäure ersetzen. Um bei niedrigen Schmelztemperaturen Calciumphosphatgläser zu erhalten, ist es nöthig, leichtflüssige Glassätze zu verwenden. Es kann dies geschehen einmal durch Erhöhung des Alkali-Kalkverhältnisses zu Gunsten des Alkalis, allerdings unter Verringerung der Widerstandsfähigkeit dieses Glases; zweitens durch Einführung von Borsäure, was sich am meisten empfiehlt, da man dann dem Glase in seinen anderen Bestandtheilen eine normale Zusammensetzung geben kann; drittens durch Einführung von Blei statt Kalk. Reine Alkalibleigläser können durch Phosphorsäure nicht getrübt werden. Es ist dazu unbedingt das Vorhandensein von phosphorsaurem Kalk nöthig. Die gewöhnlichen, normal

zusammengesetzten Kalk-Natron-Phosphatgläser sind im Wasser löslicher, als die normalen Kalk-Natronsilicate. — Die Löslichkeit der Normalphosphatgläser ist grösser, als die der reinen Normalgläser. Sie wird um so grösser, je mehr Phosphorsäure das Glas enthält.

Formel des Glases	Es lösten sich aus 100 g
Na_2O CaO 6 SiO_2	0,26
Na_2O CaO 5,9 SiO_2 0,1 P_2O_5	0,417
Na_2O CaO 5,75 SiO_2 0,25 P_2O_5	1,269

Wie in den Alkalikalkgläsern die Löslichkeit mit zunehmendem Alkaligehalt wächst, so geschieht dies auch in den entsprechenden Phosphatgläsern, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Formel des Glases	Es lösten sich aus 100 g
1,6 Na_2O 0,4 CaO 5,75 SiO_2 0,25 P_2O_5	75
1,5 Na_2O 0,5 CaO 5,75 SiO_2 0,25 P_2O_5	7,08
1,25 Na_2O 0,75 CaO 5,75 SiO_2 0,25 P_2O_5	7,03

Schon bei wenig überwiegendem Alkaligehalt ist die Löslichkeit gegenüber derjenigen des Normalglases auf mehr als das 30fache gestiegen und das Glas mit dem Alkalikalkverhältniss 4:1 verhält sich fast wie Wasserglas, in welchem Kieselsäure und Calciumphosphat ohne chemisch gebunden zu sein, gelöst sind. Die Analyse des durch das Wasser aus diesem Glase Herausgelösten zeigt, dass das Gelöste grösstentheils aus Wasserglas bestand. — Im Allgemeinen nimmt man an, dass die Borosilicate bei sonst normaler Zusammensetzung weniger löslich sind, als reine Normalgläser. Dies hat sich auch bei den Borophosphatsilicaten bestätigt, so dass auch in den Phosphatgläsern der Eintritt der Borsäure die Widerstandsfähigkeit solcher Gläser gegen Wasser erhöht. Folgende Zusammenstellung gibt darüber Aufschluss:

Formel des Glases	Es lösten sich aus 100 g
Na_2O CaO 5,75 SiO_2 0,25 P_2O_5	1,269
Na_2O CaO 5,42 SiO_2 0,33 B_2O_3 0,25 P_2O_5	0,47
1,25 Na_2O 0,75 CaO 5,75 SiO_2 0,25 P_2O_5	7,03
1,25 Na_2O 0,75 CaO 5,42 SiO_2 0,33 B_2O_3 0,25 P_2O_5	6,6

Reine Alkali-Bleiphosphatsilicate sind selbst bei anomalem Alkali-Bleiverhältniss fast ebenso widerstandsfähig, wie die normalen Kalk-Natronsilicate. Verschiedene Resultate der Versuche bestätigen die gewöhnliche Annahme, dass der phosphorsaure Kalk in den Phosphatmilchgläsern nicht als chemisch gebunden, sondern nur als suspendirt zu betrachten ist.

Die Beurtheilung des Glases auf stöchiometrischer Grundlage bespricht eingehend K. Zulkowski (Chem. Ind. 1900, 108 u. 346). Er leitet die Formel ab:

$$\overset{\prime\prime}{M}\begin{cases} O.SiO.O.SiO.O.SiO.O\overset{\prime}{M} \\ O.SiO.O.SiO.O.SiO.O\overset{\prime}{M} \end{cases}$$

Diese Formel gestattet eine Verallgemeinerung hinsichtlich der Anzahl der Siliciumgruppen und so entstand daraus die Formel:

$$Si_nO_{2n-1}\left\langle \begin{matrix} O\overset{\prime}{M}\ \overset{\prime}{M}O \\ O.\overset{\prime\prime}{M}.O \end{matrix} \right\rangle SiO_{2n-1}$$

worin n immer eine ganze Zahl zu bedeuten hat. Darnach müsste die Constitution der Phosphatgläser der Formel

$$P_{2n}O_{5n-1}\left\langle \begin{matrix} O\overset{I}{M}\ \overset{I}{M}O \\ O.\overset{II}{M}.O \end{matrix} \right\rangle P_{2n}O_{5n-1}$$

entsprechen. Ein solches Doppelphosphatglas wurde durch Zusammenschmelzen von Natrium- und Calciummetaphosphat erzeugt; darnach muss die Schmelzung von einem chemischen Processe begleitet sein, wenn aus den beiden Bestandtheilen eine Doppelverbindung entstehen soll. Dieser Process findet seine Erklärung in folgender Gleichung:

$$P_2O_4\left\langle\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right. + Ca\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle P_2O_4 = P_2O_4\left\langle\begin{matrix}ONaNaO\\O.Ca.O\end{matrix}\right\rangle P_2O_4$$

Genau derselbe Vorgang würde sich abspielen müssen, wenn man ein Normal-Silicatglas aus 2 Bestandtheilen aufbauen wollte, z. B.:

$$Si_3O_5\left\langle\begin{matrix}ONa\\ONu\end{matrix}\right. + Ca\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle Si_3O_5$$

$$= Si_3O_5\left\langle\begin{matrix}ONaNaO\\O.Ca.O\end{matrix}\right\rangle Si_3O_5 = 6SiO_2, CaO, Na_2O.$$

Zulkowski will die Formel für das Molecül eines Doppelsilicates noch verallgemeinern in nachstehender Weise:

$$Si_nO_{2n-1}\left\langle \begin{matrix} O\overset{\prime}{M}\ \overset{\prime}{M}O \\ O.\overset{\prime\prime}{M}.O \end{matrix} \right\rangle Si_mO_{2m-1}$$

worin $n = m$ oder $n = m \pm 1$ sein kann. Ein analoger Fall ergibt sich auch bei der Betrachtung der 3 Reihen von Salzen, welche die Orthophosphorsäure liefert, nämlich:

I. $M, H_2, (PO_4)$
II. $M_2, H, (PO_4)$
III. $M_3, (PO_4)$.

Die Salze je zweier benachbarter Reihen können neben einander bestehen, aber nicht die der ersten und der dritten Reihe. — Das nach der allgemeinen Musterformel dargestellte Glas wird verschiedene Eigenschaften besitzen, je nach der Art der beiden Basen und nach seinem Säuregrade. In letzterer Beziehung haben z. B. die Untersuchungen von Schwarz ergeben, dass mit der Abnahme des Säuregrades die Angreif-

barkeit gegen zehnproc. Salzsäure stark zunahm, und eine hinreichende Säurefestigkeit erst bei 6 Mol. SiO_2 eintrat[1]). Neuere Untersuchungen haben ebenfalls dargethan, dass die Wasserfestigkeit des Glases erst dann eine befriedigende Höhe erreicht, wenn dasselbe nach der Formel $\overset{\prime}{M}_2O, \overset{\prime\prime}{M}O, 6SiO_2$ zusammengesetzt erscheint und Gläser dieser Zusammensetzung werden als „Normalglas" im engeren Sinne bezeichnet. Es ist aber mehr als wahrscheinlich, dass bei weiterer Steigerung des Kieselsäuregehaltes die Angreifbarkeit noch mehr vermindert wird. Allerdings wird dabei auch der Schmelzpunkt gesteigert und damit die Schwierigkeit seiner Herstellung, doch wird es in einzelnen Fällen möglich sein, durch passende Auswahl verschiedener Basen den Schmelzpunkt auf richtiger Höhe zu erhalten. — Nachdem die einfachen Silicate $\overset{\prime}{M}_2O, nSiO_2$ und $\overset{\prime\prime}{M}O, nSiO_2$ nach den bisherigen Erfahrungen den daraus hervorgehenden Doppelsilicaten in Bezug auf deren chemische Festigkeit entschieden nachstehen, so wird das Streben des Glastechnikers dahin gehen müssen, ein Glas herzustellen, welches möglichst wenig einfache Silicate beigemengt enthält. Alkalisilicate und Kalksilicate unterscheiden sich von einander in mehreren Eigenschaften; erstere sind im Schmelzflusse dünnflüssig, letztere dagegen zähe, während die Doppelverbindung beider einen mittleren Flüssigkeitsgrad besitzt[2]). Ein homogenes Glas wird immer dann entstehen müssen, wenn die beiden Basen in dem Molecularverhältnisse 1 : 1 stehen, daher ein Glas, dessen Zusammensetzung der Formel $0{,}75\ \overset{\prime}{M}_2O, 1{,}25\ \overset{\prime\prime}{M}O, nSiO_2$ entspricht, nothwendigerweise Halbglas als Begleiter enthalten muss. Wenn man sich hingegen eine Veränderung des Kieselsäuregehaltes in der Weise erlauben würde, dass das n keine ganze Zahl wird, so erhält man auch ein Glasgemisch, aber die Glasbestandtheile werden immer nach der Musterformel $\overset{\prime}{M}_2O, \overset{\prime\prime}{M}O, nSiO_2$ zusammengesetzt bleiben, also Doppelsilicate oder Vollglas sein. Würde man z. B. ein Glas nach der Formel $\overset{\prime}{M}_2O, \overset{\prime\prime}{M}O, 5.6SiO_2$ herstellen wollen, so lehrt eine einfache Rechnung, welche Verbindungen hierbei gebildet werden. Nachdem nur solche Silicate neben einander bestehen können, deren Säuregrad nur um 1 differirt, so werden im obigen Falle 2 Doppelsilicate entstehen, von denen eines 5, das andere 6 Mol. SiO_2 enthalten muss. Um das Verhältniss Beider zu ermitteln, muss man obige Formel mit einem solchen Factor multipliciren, damit das Verhältniss der 3 Bestandtheile durch ganze Zahlen ausgedrückt erscheint. Dieser Factor ist 5 und man erhält

1) Zulkowski bezeichnet den Widerstand, den das Glas der Einwirkung von Säuren, Alkalien, Wasser und den Atmosphärilien entgegengesetzt, mit den Namen Säure-, Alkali-, Wasser- und Wetterfestigkeit.

2) Zulkowski bezeichnet die Doppelsilicate als Vollglas und die einfachen Silicate als Halbglas.

das Multiplum $5\overset{\prime}{M}_2O, 5\overset{\prime\prime}{M}O, 28SiO_2$. — Diese Formel zerlege man in 2 von der Beschaffenheit, dass die Differenz in der Kieselsäuremenge nur einem Molecül entspricht und die Gesammtmenge der 3 Bestandtheile unverändert bleibt. — Beim Niederschmelzen der 3 Materialien in dem oben angegebenen Verhältnisse wird ein Glasgemisch entstehen, welches auf

$$3 \text{ Molecüle } (\overset{\prime}{M}_2O, \overset{\prime\prime}{M}O, 6SiO_2)$$
$$2 \quad „ \quad (\overset{\prime}{M}_2O, \overset{\prime\prime}{M}O, 5SiO_2)$$

enthält. Es lässt sich leicht eine Regel ableiten, nach welcher Aufgaben dieser Art aufzulösen sind, auch wenn die Verhältnisszahlen für die 3 Bestandtheile noch so complicirt sind. Man hat hierbei 2 Fälle zu unterscheiden.

1. Die 3 Glasbestandtheile stehen in dem Verhältnisse 1:1:n. Angenommen, es sei n irgend ein Decimalbruch, z. B. 5,61, so ist daraus ersichtlich, dass dieses Verhältniss zu einem Gemisch zweier Doppelsilicate führen muss, von welchem, wie in dem früheren Falle, das eine 6 und das zweite 5 Mol. SiO_2 enthalten wird. Um die Brüche wegzuschaffen, multiplicire man das Verhältniss mit 100, so erhält man dadurch das Multiplum 100:100:561. Aus diesem Verhältnisse sind zwei neue abzuleiten, welche den gestellten Bedingungen entsprechen müssen und welche die Gesammtmenge aller 3 Glasbestandtheile enthalten. Diese 2 Bedingungen führen somit zu 2 Gleichungen. Bezeichnet man mit x und y die Zahlen, in welche die Verhältnisszahl 100 zerlegt werden soll, so erhält man die Gleichung

$$x + y = 100.$$

Dann muss aber auch sein

$$6x + 5y = 561,$$

woraus $x = 61$ und $y = 39$ resultirt. Daraus folgt, dass bei dem Molecularverhältnisse

$$\overset{\prime}{M}_2O, \overset{\prime\prime}{M}O, 5{,}61\ SiO_2$$

ein Glas erhalten wird, welches auf

$$61 \text{ Molecüle } (\overset{\prime}{M}_2O, \overset{\prime\prime}{M}O, 6\ SiO_2)$$
$$39 \quad „ \quad (\overset{\prime}{M}_2O, \overset{\prime\prime}{M}O, 5\ SiO_2)$$

enthält.

2. Die 3 Glasbestandtheile stehen in den Verhältnissen $1:(1 + a):n$ oder $(1 + a):1:n$. Das erste Verhältniss zeigt an, dass die Base $\overset{\prime\prime}{M}O$ im Ueberschusse vorhanden ist, das zweite hingegen lässt einen Ueberschuss von Alkali erkennen. Diese Verhältnisse liefern Gläser, welche neben dem Vollglase eine gewisse Menge eines Halbglases (Kalk- oder Alkalisilicat) enthalten müssen. So verwickelt als auch dieser Fall erscheinen mag, so lässt sich doch recht leicht berechnen, welches Silicatgemisch einem dieser Verhältnisse entspricht. — Angenommen, dass die 3 Glasbestandtheile in dem Verhältnisse

$$Na_2O : 1{,}3\ CaO : 7{,}5\ SiO_2$$

zu einander stehen. Durch Multiplication mit 10 erhält man die Formel

$$10\ Na_2O,\ 13\ CaO,\ 75\ SiO_2,$$

woraus zu ersehen ist, dass der Kalküberschuss 3 Mol. entspricht, und dass auf 23 Mol. Basis 75 Mol. Kieselsäure kommen. Es kommen daher auf 1 Mol. Basis $\frac{75}{23} = 3{,}26$ Mol. SiO_2, somit werden $10 Na_2O + 10 CaO = 20$ Mol. Basis 65,2 Mol.

SiO_2 beanspruchen, während der Rest von 75 — 65,2 = 9,8 Mol. SiO_2 mit einem Kalküberschuss von 3 Mol. ein Silicat desselben Säuregrades bilden wird. Die in obiger Formel angegebenen Mengen der 3 Bestandtheile theilen sich also in 2 Partien, wovon

10 Na_2O, 10 CaO, 65,2 SiO_2 das Vollglas und
3 CaO, 9,8 SiO_2 das Halbglas

bilden werden. Das Vollglas wird ein Gemisch zweier Doppelsilicate mit 6 und 7 Mol. SiO_2 sein, deren Mengen nach der früheren Methode berechnet werden können. — Um die Brüche wegzuschaffen, multiplicire man beide Formeln mit 10 und erhält dadurch

100 Na_2O, 100 CaO, 652 SiO_2
30 CaO, 98 SiO_2.

Für das Vollglas gelten die beiden Gleichungen

$$x + y = 100$$
$$7x + 6y = 652,$$

woraus sich ergibt $x = 52$ und $y = 48$.

Das Vollglas wird also enthalten auf

52 (Na_2O, CaO, 7 SiO_2)
48 (Na_2O, CaO, 6 SiO_2).

Für das Halbglas kommen auf 1 Mol. CaO, 0,326 Mol. SiO_2, somit wird dasselbe aus zwei Silicaten bestehen mit 4 und 3 Mol. SiO_2. Die Menge derselben berechnet sich auf gleiche Weise durch Anwendung zweier Gleichungen; es ist nämlich

$$x + y = 30$$
$$4x + 3y = 98,$$

woraus folgt, dass $x = 8$ und $y = 22$ ist.

Das Halbglas wird demnach enthalten auf

8 (CaO, 4 SiO_2)
22 (CaO, 3 SiO_2).

Das Glas, dessen Zusammensetzung der Formel Na_2O, 1,3 CaO, 7,5 SiO_2 entspricht, wird demnach aus 2 Doppelsilicaten und 2 einfachen Silicaten bestehen, deren Säuregrad nur um 1 differirt. Nachdem das gegenseitige Verhältniss dieser 4 Glasbestandtheile in Molecülen ausgedrückt erscheint, so ist es sehr leicht, dieses Verhältniss auch in Procenten auszudrücken. Wäre die Zusammensetzung eines Glases so beschaffen, dass die 3 Glasbestandtheile in dem Verhältnisse

1,25 Na_2O : CaO : 5,5 SiO_2

zu einander stünden, so ersieht man aus demselben einen Natronüberschuss von 0.25 Mol., welcher zur Bildung von Natronwasserglas führen muss, welches dem Vollglase beigemengt sein wird. Weil ferner die Kieselsäure-Molecüle durch einen Bruch ausgedrückt erscheinen, so wird das Vollglas und das Halbglas aus je 2 Silicaten bestehen, deren Säuregrad wieder um 0,5 bis 1,0 differiren muss. — Die Rechnung für die Ermittelung der gebildeten Silicate und deren gegenseitiges Verhältniss stimmt mit der früheren Rechnungsmethode völlig überein und es erscheint daher überflüssig näher darauf einzugehen. — Aus den besprochenen 2 Fällen hat sich ergeben, dass ein Silicatgemisch immer resultiren muss, wenn man sich nicht strenge an das für ein Doppelsilicat gegebene Verhältniss 1 : 1 : n hält. Dasselbe kann aber auch eintreten in einem

3. Falle, wenn man mehrerlei Basen und glasbildende Säuren anwendet. Dabei ist die Benutzung zweier Alkalien für die Erzielung eines homogenen Glases zulässig, wenn selbe in äquivalenten Verhältnissen zu einander stehen, da unter dieser Bedingung für Beide in der Constitutionsformel Platz vorhanden ist. Ein Glas nach der Formel

0,5 K_2O, 0,5 Na_2O . CaO . 6 SiO_2

wird nur aus gleichartigen Molecülen bestehen; aber sobald dessen Zusammensetzung der Formel

0,2 K_2O, 0,8 Na_2O . CaO . 6 SiO_2

entsprechen sollte, ist dasselbe ein Gemisch von zwei verschiedenen aber gleichconstituirten Doppelsilicaten, in welchem auf

4 Mol. ($0{,}5\,K_2O$, $0{,}5\,Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$)

6 Mol. ($Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$)

kommen müssen. — Aus der allgemeinen Constitutionsformel ist ferner ersichtlich, dass in dem Glasmolecül ein einziges zweiwerthiges Metall vorkommt; es wird daher jedes Oxyd eines solchen Metalles für sich ein besonderes Doppelsilicat bilden müssen. Wenn also ein Glas nach der Formel

$K_2O \cdot 0{,}4\,CaO,\ 0{,}6\,PbO \cdot 6\,SiO_2$

zusammengesetzt wäre, so entspricht das einem Gemisch zweier gleichconstituirter Silicate, welches enthält auf

4 Mol. (K_2O, CaO, $6\,SiO_2$)

6 Mol. (K_2O, PbO, $6\,SiO_2$).

Wenn hingegen die Kieselsäure theilweise durch eine andere glasbildende Säure ersetzt wäre, so ist es in manchen Fällen ungewiss, ob das Glas gleichartig zusammengesetzt sei oder nicht. — Von der Thonerde weiss man, dass selbe die Kieselsäure zu ersetzen vermag und mit derselben eine gepaarte Säure bildet, somit wird durch die Thonerde die Homogenität nicht gestört, wenn deren Menge durch eine ganze Zahl repräsentirt wird. Ein nach der Formel

$Na_2O \cdot CaO \cdot 5\,SiO_2,\ Al_2O_3$

zusammengesetztes Glas kann also jedenfalls als gleichartig zusammengesetzt gelten. — Sobald aber Borsäure oder Phosphorsäure im Glase vorhanden, so ist es sehr fraglich, ob diese Säuren mit der Kieselsäure vereinigt erscheinen, ja es ist sogar wahrscheinlicher, dass jede derselben für sich eine glasige Verbindung bildet. Dieser 3. Fall hat insofern eine praktische Wichtigkeit, als man bei der Darstellung von Flaschenglas Materialien anwendet, welche stets mehrere Arten der $\overset{\prime\prime}{M}O$ und $\overset{\prime}{M}_2O$ und auch mehrere glasbildende Säuren erhalten. So vortheilhaft auch die Herstellung eines homogenen Glases erscheinen mag, so ist man in diesem Falle nicht im Stande dieser Forderung gerecht zu werden und man wird sich begnügen müssen, den Glassatz so zusammenzusetzen, dass daraus ein Gemisch von gleichconstituirten Doppelsilicaten nach der bekannten Musterformel $\overset{\prime}{M}_2O$, $\overset{\prime\prime}{M}O$, nSi_2 entsteht. Wenn also ein Flaschenglas enthielt e

$0{,}6\,Na_2O$	$0{,}8\,CaO$	$5{,}0\,SiO_2$
$0{,}4\,K_2O$	ferner $0{,}1\,MgO$ und	$0{,}6\,Al_2O_3$
1,0 Mol. $\overset{\prime}{M}_2O$	$0{,}1\,MnO$	$0{,}4\,Fe_2O_3$
	1,0 Mol. $\overset{\prime\prime}{M}O$	6,0 Mol. Ac [1]).

so besteht dasselbe aus lauter gleichconstituirten Doppelverbindungen von hinreichend hohem Säuregrade. Halbglas, welches die Qualität verringern würde, kann nicht vorhanden sein. — Da man sich bisher in der Praxis wenig an stöchiometrische Verhältnisse hielt, so enthalten die Glasfabrikate sehr häufig eine grosse Menge von Halbglas; nichtsdestoweniger gibt es Fälle genug, wo man den strengen Forderungen der Wissenschaft nicht folgen kann, weil man aus mancherlei Gründen dem Glase, selbst auf Kosten seiner Güte, gewisse besondere Eigenschaften ertheilen muss, welche dem Vollglase nicht eigen sind oder welche für die Formung oder für den Eintritt gewisser chemischer Processe nothwendig sind.

Die für die Erzielung eines einheitlichen Vollglases angeführten Bedingungen haben auch Gültigkeit für die Erzeugung eines homogenen Halbglases. Nachdem die Polymetakieselsäuren immer nur zweibasisch sind, so können in denselben 2 Alkalimetalle auch nur dann Platz finden, wenn sie zu einander in äquivalenten Verhältnissen stehen. Die Formel

$0{,}5\,K_2O,\ 0{,}5\,Na_2O \cdot 3\,SiO_2$

1) Das Symbol Ac (von Acidum abgeleitet) soll 1 Mol. SiO_2 bezeichnen oder die äquivalente Menge eines Säuregemisches wie das obige.

repräsentirt nur 1 Mol.; aber eine Zusammensetzung von $0{,}2\,K_2O$, $0{,}8\,Na_2O \cdot 3\,SiO_2$ würde ein Gemisch liefern in dem Verhältnisse von

$$2(K_2O,\ 3\,SiO_2)$$
$$8(Na_2O,\ 3\,SiO_2).$$

Die Oxyde der zweiwerthigen Metalle werden wie bei dem Vollglase auch jedes für sich ein Silicatmolecül bilden müssen. Wenn die in Molecülen ausgedrückte Kieselsäuremenge keine ganze Zahl ist, wie in der Formel PbO, $4{,}2\,SiO_2$, so resultirt ein Gemisch zweier Silicate, deren Säuregrad um 1 differiren muss; man bekommt

$$PbO,\ 5\,SiO_2 \text{ und}$$
$$4(PbO,\ 4\,SiO_2).$$

Diese Verhältnisse kommen weniger in Betracht bei der Herstellung von Glas, aber bei der Bereitung von Glasuren, Flüssen u. dgl., welche sehr häufig keine Doppelsilicate sind.

Wenn man Glas untersuchen will, so müssen die in Procenten ausgedrückten Bestandtheile zunächst in 3 Gruppen gesondert werden. In die Gruppe der Säureanhydride, der Basen $\overset{''}{M}O$ und $\overset{'}{M}_2O$. Daraus berechnet man auf bekannte Weise die Anzahl der Molecüle, welche auf jede Gruppe entfallen und erhält dadurch das Verhältniss, in welchem diese Gruppen zu einander stehen. Durch Division mit der kleinsten Verhältnisszahl bekommt man ein neues Verhältniss, in welchem 1 Glied gleich 1 ist, und aus diesem Verhältnisse lassen sich die näheren Bestandtheile des Glases leicht berechnen, wie aus folgendem Beispiele hervorgehen soll.

Amerikanisches Pressglas[1]).

	Proc.	Molecüle	Verhältnisszahlen
SiO_2 . . .	75,00	1,2417	
Fe_2O_3 . .	0,19	0,0012	
Al_2O_3 . .	0,11	0,0011	
	75,30	1,2440	11,79
CaO . . .	5,18	0.0925	
MgO . . .	0,52	0,0130	
	5,70	0,1055	1,00
Na_2O . .	18,62	0,3003	2,85

Wenn man das Molecularverhältniss der 3 Gruppen mit 100 multiplicirt, um die Brüche wegzuschaffen, so bekommt man die empirische Formel

$$285\ \overset{'}{M}_2O,\ 100\ \overset{''}{M}O,\ 1170\ Ac$$

woraus erhellt, dass auf 1179 Mol. Säure. 285 + 100 Mol. Basis kommen. Es entfallen also auf $100\ \overset{'}{M}_2O + 100\ \overset{''}{M}O = 200$ Mol. Basis 612 Mol. Säure, daher kommen von den in der Formel verzeichneten Bestandtheilen

$$100\ \overset{'}{M}_2O,\ 100\ \overset{''}{M}O,\ 612\ Ac \text{ für das Vollglas und}$$
$$185\ M_2O,\ 566\ Ac \text{ für das Halbglas.}$$

Für das Vollglas ergibt sich aus dem 1. Verhältnisse, dass selbes ein Gemisch zweier Gläser sein wird, deren Kieselsäuremenge 7 und 6 Mol. beträgt. Das Verhältniss Beider ergibt die bekannte Rechnungsmethode; es ist also

$$x + y = 100$$
$$7x + 6y = 612$$
$$\text{woraus folgt } x = 12 \text{ und } y = 88.$$

---

1) Die chemische Zusammensetzung ist dem Fischer'schen Lehrbuche der chemischen Technologie (Leipzig 1900) entnommen; hierbei wurde das Eisen als Fe_2O_3 in Rechnung gesetzt.

Das Vollglas besteht also aus

$$12\,(\acute{M}_2O,\ \acute{\acute{M}}O,\ 7\,Ac)$$

$$88\,(\acute{M}_2O,\ \acute{\acute{M}}O,\ 6\,Ac),$$

für das Halbglas von

$$185\ \acute{M}_2O,\ 567\ Ac$$

dessen Säurequotient zwischen 3 und 4 liegt, ergibt sich die Zusammensetzung auf analoge Weise. Es ist

$$x + y = 185$$
$$4x + 3y = 567$$

woraus folgt, dass das Halbglas besteht aus

$$12\,(\acute{M}_2O,\ 4\,Ac)$$

$$173\,(\acute{M}_2O,\ 3\,Ac).$$

Um die Menge der 4 Silicate in Proc. auszudrücken, muss in die Formeln der den 3 Symbolen $\acute{M}_2O$; $\acute{\acute{M}}O$; Ac zugehörige Werth eingesetzt werden. Enthielte das Glas ausser Natron nur Kalk und Kieselsäure, dann hätte man nur deren Moleculargewichte in Rechnung zu bringen; da dies aber nicht der Fall ist, so muss man aus den Resultaten der Analyse die Aequivalente für jede der 3 Gruppen in summarischer Weise berechnen. Die Rechnung hierfür ist einfach und ohne weitere Erklärung verständlich.

Summe der Proc. für jede Gruppe		Molecüle		Aequivalent eines Molecüls
75,30	:	1,2440	=	60,53 = Ac
5,70	:	0,1055	=	54,03 = $\acute{\acute{M}}O$
18,60	:	0,3003	=	62,10 = $\acute{M}_2O$

Durch Substitution der soeben gefundenen Werthe in obige 4 Formeln ergibt sich zunächst das Gewicht der einzelnen Verbindungen, aus welchem man schliesslich die procentischen Mengen ermitteln kann. Diese Rechnung ergibt, dass obiges Pressglas enthält:

$12\,(\acute{M}_2O,\ \acute{\acute{M}}O,\ 7\,Ac)$	. . . .	6,85 Proc.
$88\,(\acute{M}_2O,\ \acute{\acute{M}}O,\ 6\,Ac)$	. . . .	44,85
	Vollglas	51,70
$12\,(\acute{M}_2O,\ 4\,Ac)$	. . . .	3,86
$173\,(\acute{M}_2O,\ 3\,Ac)$	. . . .	44,62
	Halbglas	48,48

Das Halbglas besteht wesentlich aus Natriumtrisilicat oder Wasserglas, welches leicht schmilzt und dünnflüssig ist; daher wird dieses Pressglas durch die grosse Beimengung dieses Silicates ebenfalls leicht schmelzen und sich leicht pressen lassen. Dagegen wird es weder den Atmosphärilien noch dem Wasser genügend Widerstand leisten, seinen Glanz bald einbüssen und ziemlich weich sein.

Weisses Glas von Neuwelt in Böhmen[1]). Dieses Glas hat insofern ein grosses Interesse, als es ein nahezu reines Kalikalkglas darstellt und der berühmten gräflich Harrach'schen Glashütte entstammt, die seit jeher mustergültige Producte erzeugte. Das Glas enthielt:

1) Aus Fischer's chem. Technologie.

	Proc.		Molecüle	
SiO_2 . .	71,7		1,1871	
Fe_2O_3 . .	0,3		0,0018	
Al_2O_3 . . .	0,4		0,0039	
	72,4	:	1,1928	= 60,69 = Ac
CaO . . .	10,3		0,1839	
MnO . . .	0,2		0,0028	
	10,5	:	0,1867	= 56,23 = $\overset{''}{M}O$
K_2O . . .	12,7		0,1357	
Na_2O . . .	2,5		0,0403	
	15,2	:	0,1760	= 86,36 = $\overset{'}{M}_2O$.

Säuren und Basen stehen in dem Verhältnisse

$$M_2O : 1{,}06\,\overset{''}{M}O : 6{,}77\,Ac$$

diese liefern ein Vollglas nach der Formel

$$100\,M_2O,\ 100\,\overset{''}{M}O,\ 657\,Ac$$

und ein Halbglas aus

$$6\,\overset{''}{M}O,\ 20\,Ac.$$

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung dieses Glases wie folgt:

57 (M_2O, $\overset{''}{M}O$, 7 Ac)		58,1 Proc.
43 (M_2O, $\overset{''}{M}O$, 6 Ac)		39,1
	Vollglas	97,2
2 ($\overset{''}{M}O$, 4 Ac)		1,1
4 ($\overset{''}{M}O$, 3 Ac)		1,7
	Halbglas	2,8

Nachdem die Halbglasmenge ganz unbedeutend ist und der Säurequotient der einzelnen Silicate zwischen 4 und 3 liegt, also ziemlich bedeutend ist, so wird dieses Glas voraussichtlich sehr widerstandsfähig sein.

Glas von Stas ist ein Alkali-Kalkglas, welches gegen Wasser und chemische Reagentien besonders widerstandsfähig ist und deshalb von mehreren Glashütten für die Herstellung chemischer Geräthe zur Anwendung gekommen ist. Es enthält:

	Proc.		Molecüle	
SiO_2	77,0	:	1,2748	= 60,4 = Ac
CaO	10,3	:	0,1839	= 56,0 = $\overset{''}{M}O$
K_2O	7,7	:	0,0816	
Na_2O	5,0	:	0,0805	
	12,7	:	0,1621	= 78,3 = $\overset{'}{M}_2O$.

Säuren und Basen stehen in dem Verhältnisse

$$M_2O : 1{,}13\,\overset{''}{M}O : 7{,}86\,Ac.$$

Dieses liefert die empirische Formel

$$100\,M_2O,\ 113\,\overset{''}{M}O,\ 786\,Ac.$$

Hiervon entfallen

100 M_2O, 100 $\overset{''}{M}O$, 738 Ac auf das Vollglas,

13 $\overset{''}{M}O$, 48 Ac auf das Halbglas.

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung des Glases wie folgt:

$38\,(M'_2O, M''O, 8\,SiO_2)$	47,5 Proc.
$42\,(M'_2O, M''O, 7\,SiO_2)$	46,1
Vollglas	93,6
$9\,(M''O, 4\,SiO_2)$	3,2
$4\,(CaO, 3\,SiO_2)$	1,9
Halbglas	5,1

Nr.	Abkunft und Färbung	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO
1	von Wirges grün	64,80	12,00	1,43 FeO 1,60 Fe_2O_3	— —	13,60
		1,080	0,116	0,02 0,01	— —	0,243
2	von Wirges rothbraun	60,25	10,23	1,41 FeO 1,57 Fe_2O_3	6,04 MnO 6,72 Mn_2O_3	13,76
		1,004	0,099	0,019 0,009	0,085 0,042	0,246
3	dgl.	57,55	13,58	1,73 FeO 1,92 Fe_2O_3	7,81 MnO 8,09 Mn_2O_3	10,30
		0,906	0,132	0,024 0,012	0,110 0,055	0,184
4	Gerresheim braun	58,90	9,33	1,33 FeO 1,48 Fe_2O_3	8,31 MnO 9,25 Mn_2O_3	14,57
		0,981	0,090	0,018 0,009	0,117 0,059	0,260
5	Siemens-Dresden braun	54,90	10,12 0,098	1,11 FeO 1,25 Fe_2O_3	7,47 MnO 8,04 Mn_2O_3	13,20
		0,915	1,65 F 0,087	0,015 0,008	0,105 0,052	0,235
6	Himly & Holscher Nienburg a. W.	64,05	7,01	1,70 FeO 1,89 Fe_2O_3	— —	16,00
		1,067	0,068	0,023 0,011	— —	0,285
7	Charlottenburg grün	64,42	5,00 7,45	2,45	2,28 MnO 2,53 Mn_2O_3	17,24
		1,074	0,058	0,018 FeO 0,008 Fe_2O_3	0,032 MnO 0,016 Mn_2O_3	0,306
8	Stralau grün	61,78	5,00 6,00	1,00	— —	16,05
		1,029	0,048	0,012 FeO 0,006 Fe_2O_3	— —	0,286
9	Osterwald grün	66,92	6,51	2,06 FeO 2,29 Fe_2O_3	2,00 MnO 2,22 Mn_2O_3	12,56
		1,115	0,063	0,028 0,014	0,028 0,014	0,224
10	W. Goessling-Brackwede grün	65,00	6,00 7,10	1,10	— —	16,24
		1,083	0,058	0,014 FeO 0.006 Fe_2O_3	— —	0,29

Der hohe Vollglasgehalt und ausserdem der bedeutende Säurequotient der Silicate, welcher zwischen 4 und 3 liegt, erklären sehr einfach die vorzüglichen Eigenschaften der aus diesem Glase hergestellten chemischen Geräthe.

Auf die weiteren Beispiele muss verwiesen werden.

Die Zusammensetzung der Flaschengläser bespricht C. Drale (Chemzg. 1900, 323 u. 439) auf Grund der Zulkowski'schen Theorie. Aus den mitgetheilten Analysen und Berechnungen mögen nur folgende angegeben werden:

MgO	Na_2O	Ka_2O	I. Sättigungsgrad	II. Sättigungsgrad	Verhältniss: $SiO_2Al_2O_3 : R^{II}O : R^{I}O$
—	8,00		$\frac{0,381}{1,196} = 0,31$	$\frac{0,361}{1,206} = 0,30$	4,54 : 1 : 0,45
—	0,118				
—	8,31		$\frac{0,473}{1,103} = 0,43$	$\frac{0,369}{1,154} = 0,32$	3,15 : 1 : 0,35
—	0,123				
0,36	8,48		$\frac{0,452}{1,038} = 0,43$	$\frac{0,318}{1,105} = 0,29$	3,1 : 1 : 0,38
0.009	0,125				
—	7,41		$\frac{0,506}{1,071} = 0,472$	$\frac{0,371}{1,139} = 0,325$	2,7 : 1 : 0,27
—	0,110				
0,006	10,41	1,00	$\frac{0,533}{1,100} = 0,484$	$\frac{0,413}{1,160} = 0,356$	3,1 : 1 : 0,5
—	0,168	0,010			
1,32	9,12	—	$\frac{0,488}{1,135} = 0,430$	$\frac{0,465}{1,146} = 0,405$	3,3 : 1 : 0,43
0,033	0,147	—			
1.33	6,82	0,40	$\frac{0,505}{1,132} = 0,446$	$\frac{0,455}{1,156} = 0,393$	2,9 : 1 : 0,29
0,033	0,110	0,004			
4,00	12,17		$\frac{0,594}{1,077} = 0,551$	$\frac{0,582}{1,083} = 0,537$	2,7 : 1 : 0,49
0,100	0,196	—			
4,60	5,58	—	$\frac{0,485}{1,178} = 0,412$	$\frac{0,429}{1,206} = 0,355$	2,9 : 1 : 0,23
0,115	0,090	—			
2,34	5,97	1,55	$\frac{0,474}{1,141} = 0,410$	$\frac{0,460}{1,147} = 0,40$	3,1 : 1 : 0,31
0,058	0,096	0,016			

Es steht das Verhalten mancher dieser Gläser gegen die lösende Kraft chemischer Mittel, besonders des Wassers, nicht in Einklang mit dem Verhalten, wie man es aus der im Sinne des Zulkowski'schen Musterglases mangelhaften, einen Sättigungsgrad zwischen 0,333 und 0,5 liegenden, bez. letzteren unerheblich überschreitenden Zusammensetzung schlussfolgern sollte. So zeichnen sich die aus Nr. 6, 7, 9 und 10 gefertigten Flaschen durch eine eben so bedeutende Druckfestigkeit beim Pasteurisiren aus, wie die angenähert einem Trimetasilicat entsprechenden Flaschengläser mit hohem Thonerdegehalt. Auch sind die Gläser als gute und widerstandsfähige bezeichnet, welche Nr. 8 u. a. der Tabelle von Weber behauptet wird, letzterer fand, dass aus Nr. 8 gefertigte Glasgeräthe gegen die Einwirkung von Wasser, alkalischen Lösungen und Säuren verhältnissmässig recht widerstandsfähig sich bewiesen; immerhin zeigte Nr. 8 eine etwas grössere Abgabe an Wasser als die anderen von Weber gleichzeitig untersuchten Gläser. Als in der Praxis gut bewährte Flaschengläser sind auch die in der Tabelle unter Nr. 2, 3, 4 und 5 angeführten roth-braun gefärbten anzusehen, welche sich dem Sättigungsgrad 0,5 nähern. Man wird nicht gut die Brauchbarkeit eines Flaschenglases davon abhängig machen können, dass dasselbe ein Trimetasilicat ist oder diesem nahe kommt, es können sehr wohl zwischen 0,333 und 0,5 oder bei letzterem Werthe liegende Sättigungsgrade einem brauchbaren Glase zukommen. Noch über 0,5 erheblich hinausgehende Sättigungsgrade werden mit Sicherheit nur minderwerthigen Flaschengläsern entsprechen.

Mittel zur Verhütung des Beschlagens und Gefrierens der Fensterscheiben von G. Buchwaldt (D. R. P. Nr. 113274) besteht aus einer alkoholischen Lösung von Senfsamen und Tannin, welcher geringe Mengen eines schwer frierenden Oeles beigefügt werden können.

Thonwaaren.

Thone aus der Umgegend von Nürnberg untersuchte **Kaul** (Dissertat.).

Gesammtanalysen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Geologischer Horizont	Rhätthon	Rhätthon	Rhätthon	Rhätthon	Rhätthon	Lias	Lias	Lias
SiO_2 (+ TiO_2)	SiO_2 49 TiO_2 0,19	49,61	56,62	59,85	64,46	61,19	58,80	48,32
Al_2O_3	35,72	31,26	28,80	25,30	23,46	18,80	20,61	25,47
Fe_2O_3	1,38	1,56	2,50	2,45	—	4,13	6,40	4,53
FeO	—	—	—	—	2,26	—	—	—
CaO	0,15	0,26	Sp.	3,10	Sp.	2,52	1,13	5,14
MgO	Sp.	0,59	Sp.	0,57	Sp.	1,52	0,61	0,15
K_2O	0,95	1,09	0,52	0,80	1,49	2,02	1,51	1,23 a. d. Differ.
Na_2O	0,18	0,29	2,13	0,77	0,04	1,63	1,22	
SO_3	0,09	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,20	Sp.
P_2O_5	—	—	—	—	—	Sp.	Sp.	Sp.
MnO	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	1,42	Sp.
CO_2	—	—	—	—	—	(2,89)	(2,22)	—
Glühverlust	12,11	14,43	10,28	8,12	9,27	9,71	10,01	13,97
	100,48	99,09	100,57	100,96	100,98	101,52	101,31	100,00

Rationelle Analysen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Thonsubstanz (+ in H_2SO_4 lösl.)	91,07	80,6	69,80	73,71	55,86	62,44	66,64	
Quarz	8,93	17,74	29,14	26,29	44,14	32,57	—	
Feldspathreste	—	—	—	—	—	4,99	33,36	
Glimmer	Sp.	1,66	1,06	Sp.	Sp.		—	

Feuerfestigkeitsbestimmungen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Schmelzpunkt Bei Seger-Kegel	32—33	31—32	30—31	30—31	31	13		5

Gesammtanalysen.

	IX.	X.	XI.	XII.
Geologischer Horizont	Lehmige Albüberdeckung	Eluviallehm (aus dem Opalinusthon)	Diluviallehm	Löss.
SiO_2 (+ TiO_2)	52,13	67,72	65,49	67,60
Al_2O_3	30,83	15,44	22,53	13,90
Fe_2O_3	0,79	6,85	2,77	4,00
FeO	—	—	—	—
CaO	Sp.	Sp.	0,25	1,50
MgO	0,75	Sp.	0,43	0,83
K_2O	0,62	2,74	2,59	3,43
Na_2O	—	0,18	0,93	0,44
SO_3	—	—	0,17	0,54
P_2O_5	—	—	—	—
MnO	—	—	—	Sp.
CO_2	—	—	—	—
Glühverlust	15,67	7,02	6,24	6,55
	100,79	99,95	101,40	98,79

Rationelle Analysen.

	IX.	X.	XI.	XII.
Thonsubstanz (+ in H_2SO_4 lösl.)	67,20	51,72		39,18
Quarz	32,80	48,28		48,62
Feldspathreste	—	—		12,20 (Feldspathreste und Glimmer)
Glimmer	—	—		

Feuerfestigkeitsbestimmungen.

	IX.	X.	XI.	XII.
Schmelzpunkt Bei Seger-Kegel				12—13

Porzellanstanzmassen. Nach A. Pemersum (Sprechs. 1900, 683) wird die der Filterpresse entnommene Masse getrocknet, zu feinem Staub zermahlen und dieser sodann mit einem Gemisch von Wasser, Erdöl und Rüböl leicht angefeuchtet. Die Schwindung der Masse hängt zum Theil davon ab, wie feucht sie ist, und die Schwindung wächst mit dem Gehalte an Feuchtigkeit. Da jede Matrize eine individuelle Behandlung erfordert und die Masse je nach der Form der Matrize leichter oder schwerer los lässt, so ist es zweckmässig, wenn jeder Stanzer die Masse selbst anfeuchtet. Auch lässt eine rauhe Matrize die Masse leichter los als eine glatte. Bestimmte Vorschriften bezüglich des Feuchtigkeitsgrades der Masse lassen sich nicht machen; empfehlenswerth ist es, auf 1 Th. Olivenöl etwa 8 Th. Solaröl zu nehmen. Eine äusserst billige Masse erhält man aus 50 Th. Quarz und 50 Th. ungeschlämmtem Zettlitzer Kaolin. Bessere Massen, die weniger spröde sind, bestehen aus:

	I	II
Sand	50 Th.	60 Th.
Glattscherben	—	5
Böhmischer Roh-Kaolin . . .	30	—
Geschl. Kaolin von Karlsbad .	—	25
Abfall-Giessmasse	20	10

Eine gute Glasur besteht aus:

Quarz oder Sand	25 Th.
Schwedischer Feldspath	30
Böhmischer Kaolin	30
Meissener Kaolin	5
China Clay	10

Will man die Glasur leichter flüssig haben, so füge man noch 1 Th. Tuffstein oder Kalkspath hinzu.

Herstellung von Porzellangeschirr bespricht E. Lindner (Sprechs. 1900, 1331). Beim Versetzen der Massen wird häufig der Fehler gemacht, dass man denselben zu viel Glüh- oder Glattscherben zusetzt. Haben sich mehr Glüh- und Glattscherben angesammelt, so gibt man häufig dem Bestreben nach, dieselben so bald wie möglich wieder zu verwerthen, und setzt der Masse eine grössere Menge als gewöhnlich zu, d. h. man überschreitet die Grenze des Zulässigen. Die zu sehr gemagerte Masse gibt zum Reissen der Geschirre Veranlassung, so dass sich der Verlust nur noch mehr steigert. Die Glasur ist je feiner, desto besser.

Muffel zum Brennen von Glasurmasse. Nach Rohardt (D. R. P. Nr. 112046) werden die schweren Glasurdämpfe am Boden der Muffel abgesogen. — Muffelofen der Bonner Verblendsteinfabrik (D. R. P. Nr. 119603) hat Feuerungen an den beiden Langseiten der Muffel.

Brennen des Steinzeuges bespricht S. L. (Sprechs. 1900, 612). Für engobirtes Steinzeug empfiehlt es sich, der Engobe ein Flussmittel oder eine Glasur zuzusetzen, wodurch eine innigere Verbindung zwischen Unter- und Oberschicht herbeigeführt wird. Für die farbigen Engoben lassen sich Unterglasurfarben verwenden, für die rothen und braunen werden ockerhaltige Thone mit und ohne Flussmittel benutzt. Geeignete Engoben für Ziegelroth (I) bez. für Dunkelbraun (II) sind folgende:

	I	II
Fetter, weisser Thon (calcin.) . .	40 Th.	— Th.
Gelber Thon	35	—
Quarzsand	100	50
Rother ockerhaltiger Thon (calcin.)	20	25
Eisenhaltiges Manganoxyd . . .	—	75

Für Blau, Grün, Rosa mischt man 25 bis 35 Th. Unterglasurfarbe mit 10 bis 15 Th. Steinzeugglasur je nach dem gewünschten Farbenton. Eine wesentliche Bedingung für den Erfolg ist die Feinheit der Mahlung. Der Auftrag muss so dünn wie möglich geschehen.

Zur Herstellung keramischer Masse aus Bruchporzellan dient nach O. Gerber (D. R. P. Nr. 113 454) Bruchporzellan, dessen Verwendung als Zuschlag zu Porzellanmassen bekannt ist, als Grundstoff zur Herstellung einer keramischen Masse. Zu diesem Zwecke wird Bruchporzellan in feingemahlenem Zustand mit etwas feingemahlenem fetten, sich möglichst weiss brennenden Thon gemengt und diese Masse in bekannter Weise wie Steingut- oder Porzellanmasse weiterbehandelt.

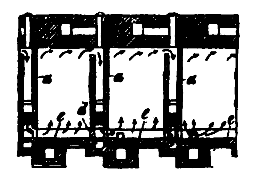
Zur schnelleren Trocknung frisch geformter Thonwaaren, insbesondere von Ziegelsteinen, wird nach F. Garvens (D. R. P. Nr. 114 038) die Thonmasse vor oder während des Formens erhitzt, so dass die Gegenstände nach dem Formen sofort in hochbeheizte Trockenräume übergeführt werden können, ohne sie der Gefahr des Reissens auszusetzen.

Keramische Waaren werden nach G. W. Tooker (D. R. P. Nr. 109 496) in der Weise vergoldet, dass gefälltes, in Flüssigkeiten suspendirtes Gold vorzugsweise auf dem Wege der Handmalerei auf die fertige, d. h. glasirte und gebrannte Waare aufgetragen und einer Temperatur von etwa 800° ausgesetzt wird. Nach dem Brennen und Poliren der vergoldeten Oberfläche werden die Vergoldungen mit Grundiröl überpinselt, und auf dieses wird gepulverte Glasur gestreut. Die Waare wird sodann nochmals gebrannt, und zwar bei einer Temperatur, welche etwas niedriger ist, als jene beim Einbrennen des Goldes benutzte Temperatur.

Einführung von Druckluft in Brennöfen nach G. Horn (D. R. P. Nr. 112 838). — Der Brennofen von A. E. Brown (D. R. P. Nr. 112 647) ist mit Sohlkanälen für die Zuführung erhitzter Luft zu den Feuerungen versehen. — Zweikammeriger Brennofen von E. Klewitz (D. R. P. Nr. 110 825). — Kammerofen mit Heizschächten von M. Ehricht (D. R. P. Nr. 107 946).

Stetig betriebener Kammerofen mit Heizwänden von H. Spitta (D. R. P. Nr. 112 649). Um die Flugasche aufzuhalten und einen möglichst gleichmässigen Brand zu erzielen, wird die den abgebrannten Kammern entnommene Heissluft durch die Heizschächte *a* (Fig. 85) von oben nach unten geleitet. Unten bei *d* tritt dieselbe in die Sohlkanäle *e* ein, wo sie die Flugasche grösstentheils absetzt und sich gleichmässig im Einsatz verbreitet.

Fig. 85.

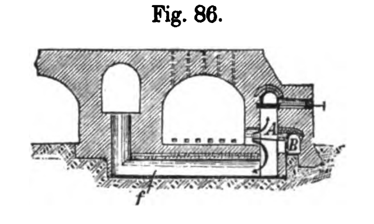


Kammerofen von W. Eckardt (D. R. P. Nr. 115 193). Um in kurzer Zeit hohe Temperaturen in den Kammern zu erzeugen, sind dieselben mit einander durch den senkrecht aufsteigenden Kanal *A* (Fig. 86) und den wagrecht gelegten Kanal *B* verbunden. Ersterer mündet oberhalb, letzterer unterhalb des Rostes der nächsten Kammer. Beide gehen von dem Rauchfuchs

der Kammer aus und sind um die Trennungswand je einer Kammer herumgeführt.

Brenn- und Trockenofen mit zwischen oder über den Brennkammern liegendem Trockenkanal von R. Burghardt (D. R. P. Nr. 109 185). In einem in der Mitte des Ofens über dem Rauchsammler befindlichen Kanal ist ein System von Heizröhren angeordnet. Die abziehenden Rauchgase durchstreichen diese Heizröhren. Von aussen zugeführte frische Luft erwärmt sich an ihnen und tritt dann in die Trockenkammer. (Vgl. Thonzg. 1900, 1581.)

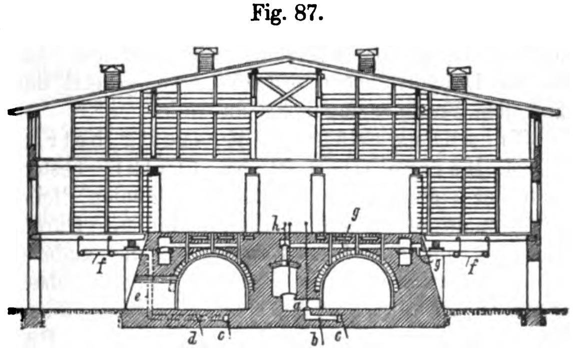
Fig. 86.



Um ein Rissigwerden der frischen Steine zu verhindern, werden nach E. Cramer (D. R. P. Nr. 109 421) die Brüden erst dann entfernt, wenn das Trockengut eine höhere Temperatur angenommen hat.

Ziegelofen mit Einrichtung zum Trocknen der über demselben in einer Trockenanlage aufgestapelten Ziegelrohstoffe von O. Hertrampf (D. R. P. Nr. 106 796) soll die Feuergase, die Schmauchhitze und die sich durch letztere aus dem zu schmauchenden Material entwickelnden heissen Dämpfe zum Trocknen des Rohmaterials nutzbar machen. Zu diesem Zweck sind ausser den üblichen Hauptfüchsen Nebenfüchse *a* (Fig. 87) angeordnet, welche durch Verbindungskanäle *b* in einen Hitzeleitungskanal *c* führen. Letzerer liegt unter der Herdsohle und läuft, wenn der Ziegelofen ein Ringofen ist, rings um denselben herum in sich zurück. Dieser Kanal steht durch einen oder mehrere Verbindungskanäle *d* mit Verticalschächten *e* und durch letztere mit Wärmeleitungsrohren *f* in Verbindung, die unter der Sohle der Trockenanlage angeordnet und durch einen Verbindungskanal *g* und ein Ventil *h* wiederum mit dem Rauchsammler und dadurch mit dem Schornstein verbunden sind. Um nun die Hitze einer Kammer nutzbar zu machen, wird der Hauptfuchs derselben abgestellt und die Glocke des Nebenfuchses *a* gezogen. Die Gase oder Dämpfe ziehen dann durch diesen und Kanal *b* in Kanal *c*, aus diesem durch Kanäle *d*

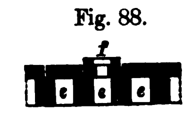
Fig. 87.



und *e* in die Rohre *f*, beheizen diese und ziehen dann durch Kanal *g* und Ventil *h* in den Rauchsammler. Die Hitze der Rohrwandungen *f* theilt sich dabei den Trockenräumen mit, in welchen das Ziegelrohmaterial aufgestapelt ist.

Der Ring-Brenn- und Trocken-Ofen mit beweglicher Decke von O. Bock (D. R. P. Nr. 107 945) unterscheidet sich dadurch von den bekannten Oefen dieser Art, dass die Ofendecke aus einzelnen abnehmbaren Platten, Ziegel- oder Formsteinen besteht, welche in der Weise gesetzt sind, dass an ihrer Unterseite quer zur Ofenachse laufende Kanäle *e* (Fig. 88) gebildet sind, die zur Ableitung der Rauch- und Schmauchgase dienen; einige dieser Kanäle *e* erhalten Heizlöcher *f*. Die nur verhältnissmässig geringe Dicke der Ofendecke gestattet eine vortheilhafte Benutzung derselben als Sohle für das Trockengut.

Fig. 88.



Zum Vorwärts- und Rückwärts-Schmauchen in stetig betriebenen Oefen zum Brennen von Ziegeln werden nach Erfurth & Sohn (D. R. P. Nr. 106 579) Doppelschieber verwendet, deren eine der zu schmauchenden Waare zugekehrte Schieberwand im unteren Theile durchlöchert ist, während die andere nicht durchlochte und etwas niedrigere Schieberwand die Löcher der ersteren mehr oder weniger schliesst. Die Gase treten über die Vollwand zwischen den Doppelschieber und von dort durch die Löcher der anderen Wand in die Waare. Dadurch wird die in den oberen Partien der gebrannten abkühlenden Ziegel aufgespeicherte Hitze den unteren Partien des auszuschmauchenden Einsatzes zugänglich gemacht und somit in bestmöglicher Weise ausgenutzt. Beim Vorwärts-Schmauchen mit den abziehenden Feuergasen wird der Doppelschieber in der Weise eingesetzt, dass die volle Schieberwand dem Vorfeuer zugekehrt ist.

Trennungswände für stetig betriebene Ringöfen. Nach J. Marigo (D. R. P. Nr. 115 191) bestehen die Trennungswände der einzelnen Kammern aus schmalen Pfeilern, zwischen denen sich schmale senkrechte Spalten befinden. Durch passende Schieber wird der von der einen Kammer in die andere durch die Spalten sich bewegende Luftzug derartig geregelt, dass er möglichst den ganzen Querschnitt der einzelnen Kammern durchfliesst. — Ringofen mit breitem Brennraum von Gebr. Baumann (D. R. P. Nr. 104 242).

Die Schädlichkeit der Ringofengase wird von A. Burkhardt (Thonzg. 1900, 733), — E. Cramer u. A. (das. S. 987) besprochen, bez. bezweifelt. — (Nach Cramer enthielten die Feuergase aus Ringöfen meist nur 2 bis 5 Proc. Kohlensäure, waren daher ausserordentlich durch zutretende Luft verdünnt. Dass mit so armen Feuergasen Steine gebrannt werden können, muss Ref. bezweifeln; es muss also nach dem eigentlichen Brennprocess noch sehr viel Luft zugetreten sein, so dass weitere und sorgfältige Untersuchungen wünschens-

werth sind. Vgl. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie 1900, S. 752.)

Bleiglasuren. T. E. Thorpe (Nature 62, 42) bestätigt, dass richtig ausgewählte Bleiglasuren unschädlich sind, dass aber doch die Verwendung bleifreier Glasuren anzustreben ist[1]).

Als Normalporzellan empfiehlt F. Ohm (Sprechs. 1900, 785) eine Fritte aus Kieselsäure, Kalk, Potasche oder Soda, Borsäure und Thonerde, welche mit einer passenden Thonmasse gemischt wird. Die geformten oder mit Hilfe des Sodagiessverfahrens hergestellten Gegenstände besitzen angeblich die Eigenschaften des Hartporzellans, bedürfen zum Garbrennen keiner grösseren Hitze als 900 bis 1000° und erfordern nur dann eine höhere Temperatur, wenn die Menge der Borsäure-Mischung gering ist.

Verschiedene im Handel befindliche feuerfeste Steine untersuchte H. Hecht (Thonzg. 1900, 597). Von den mitgetheilten Analysen mögen nur die folgenden von ausländischen Steinen (S. 274) und von fünf deutschen Steinen (A bis E S. 275) folgen.

Darnach schwankt der Kieselsäuregehalt der ausländischen Steine zwischen 54,2 und 64,37 Proc., der Thonerdegehalt zwischen 30,5 und 42,6 Proc., der Eisenoxydgehalt zwischen 1,4 und 6 Proc. (ein sehr hoher Eisenoxydgehalt für Scharmottefabrikate) und der Alkaligehalt bewegt sich zwischen 0,5 und 3,9 Proc. Somit erreicht keine dieser 16 Marken einen Minimalgehalt an Flussmitteln und einen Maximalgehalt an Thonerde, wie die deutschen Steine A und E, welche mit den Steinen B zu den besten deutschen Fabrikaten gehören. Die deutschen Steine haben an Kieselsäure einen Gehalt von 50 bis 59,76 Proc.; der Gehalt an Eisenoxyd schwankt zwischen 0,8 und 1,60 Proc. und derjenige an Alkali zwischen 0,3 und 1,2 Proc. Keiner der untersuchten ausländischen Steine hat eine Feuerfestigkeit ersten Ranges aufzuweisen wie die deutschen Steine A, B, D und E.

Scharmottemasse für Glashäfen. Der Zusatz von Scharmottemehl zu dem rohen Thon hat bekanntlich den Zweck, den Thon zu magern[2]), besonders aber der grossen Schwindung entgegen zu arbeiten und eine gleichmässige Verdunstung des Wassers zu erzielen. Die Scharmottekörner haben noch das Vermögen, Wasser aufzusaugen, welches sie bei späterem Trocknen wieder an den rohen Thon abgeben, wodurch die Bildung von Rissen und Sprüngen vermieden wird, da das Trocknen gleichmässig durch die ganze Masse vorschreitet. Sehr wichtig ist die richtige Korngrösse des gebrannten Thones, die jedoch auch nach dem Material und dessen Bestimmung verschieden ist. Wendet man

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 4. Aufl. (Leipzig 1900) S. 749.

2) F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig 1900) S. 757.

Marke	Chemische Zusammensetzung	Feuerfestigkeit n. Segerkegeln	Spec. Gewicht des marktfähigen Steines	Spec. Gewicht des erneut bei Segerkegel 16 gebr. Steines	Wasseraufnahme des marktfähigen Steines	Wasseraufnahme des erneut bei Segerkegel 16 gebr. Steines	Lineare Schwindung nach dem erneuten Brennen bei Segerkegel 16
					Proc.	Proc.	Proc.
Walbottle	58,74 Proc. SiO_2 35,09 „ Al_2O_3 2,80 „ Fe_2O_3 0,27 „ CaO 0,80 „ MgO 2,11 „ K_2O 0,40 „ Glühverlust	31 bis 32	2,19	2,13	9,1	6,5	(Lin. Ausdehnung) 1,01
Svan	58,02 Proc. SiO_2 36,84 „ Al_2O_3 2,64 „ Fe_2O_3 0,45 „ CaO 0,52 „ MgO 1,54 „ K_2O 0,22 „ Glühverlust	31 bis 32	2,2424	2,174	9,5	6,5	(Lin. Ausdehnung) 0,97
Preston Grange	58,50 Proc. SiO_2 31,41 „ Al_2O_3 6,00 „ Fe_2O_3 0,70 „ CaO 0,64 „ MgO 2,41 „ K_2O 0,50 „ Glühverlust	28 bis 29	2,4322	2,45	11,3	3,7	0,08
Lucas	61,24 Proc. SiO_2 30,48 „ Al_2O_3 3,20 „ Fe_2O_3 0,45 „ CaO 0,54 „ MgO 3,90 „ K_2O 0,54 „ Glühverlust	fast 31	2,3813	2,35	11,6	9,7	(Lin. Ausdehnung) 0,31
Ramsay	58,41 Proc. SiO_2 32,80 „ Al_2O_3 4,94 „ Fe_2O_3 0,40 „ CaO Spur MgO 3,01 „ K_2O 0,83 „ Glühverlust	30 bis 31	2,684	2,38	12	6,1	(Lin. Ausdehnung) 4,11

Marke	Chemische Zusammensetzung	Feuerfestigkeit n. Segerkegeln	Spec. Gewicht des marktfähigen Steines	Spec. Gewicht des erneut bei Segerkegel 16 gebr. Steines	Wasseraufnahme des marktfähigen Steines	Wasseraufnahme des erneut bei Segerkegel 16 gebr. Steines	Lineare Schwindung nach dem erneuten Brennen bei Segerkegel 16
					Proc.	Proc.	Proc.
A.	51,15 Proc. SiO_2 45,72 " Al_2O_3 0,80 " Fe_2O_3 1,77 " CaO — MgO 0,34 " K_2O 0,28 " Glühverlust	35 bis 36	2,5126	2,5155	8,2	6,1	0,25
B.	57,55 Proc. SiO_2 40,56 " Al_2O_3 1,36 " Fe_2O_3 — CaO — MgO nicht best. K_2O 0,56 " Glühverlust	fast 35	2,48	2,484	8,4	8,1	0,08
C.	59,76 Proc. SiO_2 35,36 " Al_2O_3 2,42 " Fe_2O_3 0,45 " CaO 0,48 " MgO 0,61 " K_2O 1,30 " Glühverlust	fast 33	2,523	2,53	11,4	10,6	0,08
D.	58,84 Proc. SiO_2 38,71 " Al_2O_3 1,20 " Fe_2O_3 0,30 " CaO 0,20 " MgO 0,74 " K_2O 0,33 " Glühverlust	34 bis 35	2,519	2,591	8,1	6,4	1,2
E.	50,00 Proc. SiO_2 46,21 " Al_2O_3 1,62 " Fe_2O_3 0,55 " CaO 0,35 " MgO 1,21 " K_2O 0,12 " Glühverlust	35 bis 36	2,49	2,52	9,8	8,1	0,4

grösseres und scharfkantiges Scharmottematerial an, so hat das feuerfeste Product eine poröse Beschaffenheit, wodurch es auch leichter einen Temperaturwechsel vertragen kann. Wird jedoch das feinere Scharmottemehl angewendet, so erzielt man ein feuerfestes Product von sehr dichtem Gefüge, welches zwar empfindlich gegen Temperaturwechsel, aber auch weniger empfindlich gegen Druck und Schlag ist. Bei Zusatz von Quarzpulver ist die Korngrösse desselben auch von Einfluss auf den Schmelzpunkt der Mischung, denn je feiner das Quarzpulver, desto mehr Berührungsstellen mit basischen Flussmitteln werden gegeben, was eine leichtere Silicatbildung und Schmelzung zur Folge hat. (Sprechs. 1900, 1366.)

Cement.

Die Herstellung von weissem Cement geschieht nach Ch. Ehemann (D. R. P. Nr. 110 523) durch Brennen von möglichst eisenfreiem Kalk und Thon unter Zusatz von Feldspath. Als Beispiel für eine günstige Zusammensetzung sollen nachfolgende Zahlen dienen, und zwar wird als Rohmaterial vorausgesetzt:

ein normaler Kaolin mit	ein normaler Plagioklas mit
47 Proc. SiO_2	68,68 Proc. SiO_2
39 „ Al_2O_3	19,48 „ Al_2O_3
14 „ H_2O	11,84 „ Na_2O

Mischt man diese Stoffe im Verhältniss von 4 : 6, so erhält man ein Material von der Zusammensetzung:

60,01 Proc. SiO_2
27,29 „ Al_2O_3
7,10 „ Na_2O
5,60 „ H_2O

Durch Hinzufügen von kohlensaurem Kalk lässt sich ein Rohmehl von nachstehendem Gehalt zusammensetzen:

15,00 Proc. SiO_2
6,82 „ Al_2O_3
1,78 „ Na_2O
1,40 „ H_2O
75,00 „ $CaCO_3$

was einem Cement entspricht von:

22,87 Proc. SiO_2
10,40 „ Al_2O_3
2,71 „ Na_2O
64,02 „ CaO

Nach dem Zusatzpat. 112 983 führen auch künstliche Verbindungen zum gleichen Resultate, wenn sie nur gleichfalls Kieselsäure zuführen und als Schmelzmittel dienen. In Betracht kommen hierfür die eisenfreien sauren kieselsauren Fritten bez. Gläser, dargestellt aus Alkalien und Kieselsäure, alkalischen Erden und Kieselsäure, ohne oder mit Thonerde, welch' letztere Verbindung ja ohnehin auf synthetischem Wege den Feldspath ersetzt. Diese Verbindungen werden mit eisenfreiem Thone und eisenfreiem Kalke zusammen gebrannt.

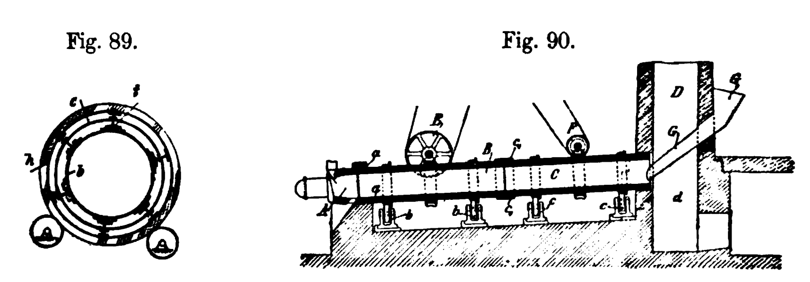
Zur Herstellung von Portlandcement wird nach W. Dahme (D. R. P. Nr. 110 824) Thon oder Thonschiefer, sowie

Kalkstein, Kreide, Wiesenkalk oder Mergel, wenn nöthig nach dem Schlemmen vor der eigentlichen Verarbeitung, in ihrem natürlichen Zustande, also ohne vorhergehende Mahlung direct bei der Rothgluthitze calcinirt. Hierdurch verliert der Thonschiefer wie auch der harte Kalkstein seine Structur und erfährt eine Lockerung seiner Structur. Die Kieselsäure des Thons wird aufgeschlossen, während der Kalk durch Abgabe seiner Kohlensäure eine Structurveränderung erfährt. Dem Kreidemergel oder Wiesenkalk wird durch die Calcinirung das Hydratwasser entzogen und vorhandene organische Substanzen werden verbrannt, so dass auch hierdurch die Lockerung des Gefüges gefördert und die Zerkleinerung erleichtert wird.

Drehbarer Ofen zum Brennen von Cement und Kalk. Um nach F. Timm (D.R.P. Nr. 113 298) ein Anbacken des Brenngutes zu verhindern, tritt ein Kühlmittel zwischen die beiden Cylinderwandungen bc (Fig. 89). Mit den Laufringen h sind Längsträger t verbunden, welche durch den Mantel c bis b gehen und ein Durchbiegen der Trommel b verhüten.

Drehbarer Ofen zum Brennen von Cement. Nach W. E. Koch (D. R. P. Nr. 111 417) ist der Ofen getheilt und jeder Ofen wird mit besonderer Geschwindigkeit gedreht. Die in nassem Zustande in den Ofen eingeführte Rohmasse wird in dem höher gelegenen Theile einem Glüh- oder Verbrennprocess bei Rothglühhitze und in dem tiefer gelegenen Theile dem eigentlichen Sinter- oder Brennprocess bei Weissglut unterworfen. Dieses wird dadurch erreicht, dass die am tiefgelegenen Ende eintretenden Heizgase der herabgleitenden Cement-

Fig. 89. Fig. 90.



masse entgegen durch den Ofen geleitet, gleichzeitig aber und besonders bei ihrem Eintritt von der angehäuften Masse zurückgehalten werden und ihre Heizkraft hier ungeschwächt zur Wirkung bringen. Der Ofen (Fig. 90) besteht aus der Feuerkammer A, dem Untertheile B, dem Obertheile C und dem Schornsteine D. Die Feuerkammer A dient zur Entflammung des durch ein Gebläse eingeführten staubförmigen oder flüssigen Brennstoffes und schliesst sich an den in geneigter Lage drehbaren Ofentheil B unmittelbar an, indem sie denselben mit einer muffenartigen Erweiterung a umschliesst. Der auf Rollen c in der Achsenrichtung von B ebenfalls geneigt gelagerte Obertheil C umgreift mit einer Muffe c^1 das

obere Ende des auf Rollen *b* laufenden Untertheiles *B*. Das obere Ende von *C* dreht sich in einer entsprechenden Aussparung des Schornsteinmauerwerks *D*. Angetrieben werden beide, mit hochfeuerbeständiger Masse, wie Scharmotte oder dgl. ausgefütterten Ofentheile *B* und *C* durch geeignete Vorgelege *E* und *F*. Durch das Schornsteinmauerwerk *D* ist von aussen eine Schüttrinne *G* hindurchgeführt, welche in das obere Ende des Ofentheiles *C* einmündet. Ein unterhalb der Schüttrinne in dem Schornstein gebildeter Hohlraum *d* dient als Staubfänger. Die Ofentheile *B* und *C* drehen sich langsam. Bei einer Umdrehung des Untertheiles *B* soll der Obertheil *C* etwa zwei Umdrehungen machen. Die über die Schüttrinne *G* in den Ofentheil *C* in nassem Zustande eingeführte Rohmasse wird bei der Drehung zunächst getrocknet, alsdann innig gemischt und zerkleinert und nach und nach auf etwa 1000° gebracht. Sie gelangt dann in den langsamer sich drehenden Ofentheil *B* und füllt denselben in entsprechend grösserem Maasse an. Die der Vorlage *A* entströmenden Heizgase treffen auf die in dem Untertheil *B* angehäufte Rohmasse und erhitzen dieselbe bis 1500 bis 1600°. Am unteren Ende des Ofentheiles *B* befindet sich die höchste Temperatur. Das fertig gebrannte Gut fällt durch eine in der Vorlage *A* vorgesehene Oeffnung aus dem Ofen heraus.

Um in Cement-, Kalk- und dgl. Oefen zur Erzielung eines gleichmässigen Brennens und zur Verhinderung des Anbackens des Brenngutes demselben in jeder Schicht in einfacher und billiger Weise vorgewärmte Luft zuführen zu können, sind nach H. Schmidt (D. R. P. Nr. 106 578) die inneren Muttersteine und die denselben zunächst folgenden äusseren Steine durch Abflachen der Kanten, Nuthen, Durchbohrungen oder dgl. derart profilirt, dass zwischen den beiden Steinschichten achsiale und concentrische Kanäle und in Verbindung mit diesen radiale Kanäle in oder zwischen den inneren Futtersteinen entstehen.

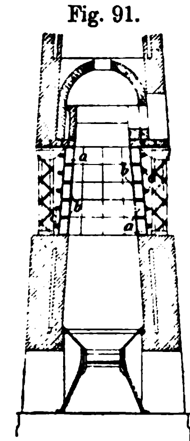
Brenn- und Schmelzofen mit hohlen Wandungen aus eisernen Ringen oder Segmenten. Nach P. F. E. Freundlich (D. R. P. Nr. 109 279) zeigten bisher die eisernen Brenn- und Schmelzöfen mit hohlen Wandungen zum Kühlen der inneren Wand den Uebelstand, dass die Kühlluft, je höher sie stieg, eine um so höhere Temperatur annahm. Um diesen Missstand zu beseitigen, wird der Ofen wechselweise aus hohlwandigen Ringen mit offenen Luftkanälen und aus hohlwandigen Ringen mit schliessbaren Luftkanälen aufgebaut.

Brenn- und Schmelzofen aus doppelwandigen, oben offenen Ringen oder Ringsegmenten. Nach Güldenstein & Cp. (D. R. P. Nr. 112 837) erweitern sich die äusseren Wandungen der Ringe nach oben stufenförmig zu dem Zwecke, dem innern Mantel in den einzelnen Abschnitten frische Kühlluft zuzuführen.

Schachtofen zum Brennen von Cement. Nach E. Hotop (D. R. P. Nr. 110 126) wird das Anbacken der Cementmasse dadurch verhindert, dass aus dem die Wandung des Ofens in der Brennzone bildenden Behälter während des Brennens des Cements Wasser in feinen

Strahlen in den Ofen eintritt. Zu diesem Zweck besteht die Wandung des Ofens in der Brennzone aus über einander gelagerten eisernen Behältern *a* in Ringform (Fig. 91), die mittels Rohrstutzen *c* mit einer Druckwasserleitung in Verbindung stehen. Die Innenwand der Behälter ist mit zahlreichen, nach dem Ofen ausmündenden Löchern *b* versehen. Ist der Ofen im Gange, so sind sämmtliche Behälter mit Wasser gefüllt und dieses spritzt in dünnen Strahlen aus den Löchern *b* in den Ofen ein. Hierdurch wird neben einer Abkühlung durch den Wasserdampf zugleich eine Auflockerung des nahe der Ofenwand niedersinkenden Cements erreicht. Da die Wandung der Brennzone aus mehreren Ringen über einander besteht, so kann man das Druckwasser mehr dem einen oder dem anderen Ringe zuführen, je nach der Stelle, wo das Anbacken des Cements bemerkt wird.

Fig. 91.



Brennen von Cement. P. Jochum (Thonzg. 1900, 570) bespricht verschiedene Brennöfen für Cement und Kalk. Er stimmt dem „Taschenbuch“ [1]) zu, dass bei vielen Brennöfen eine grosse Brennstoffverschwendung in Folge mangelhafter Betriebsaufsicht stattfindet. Analysen von A. Hauenschild an Schachtöfen neueren Systems ergaben z. B.:

Standort der Oefen	Zeit der Entnahme der Rauchgase nach Aufgabe einer Charge	Temperatur der Gichtgase °	Zugmesser in mm Wassersäule	Ergebniss der Analyse in Vol.-Proc.			
				CO_2	O	CO	H
a) Westdeutschland	¾ Stunden	65	4	9,8 Proc.	12,6	3,6	0,8
	1 „	60	8	7,4 „	14,8	4,7	—
	2 „	80	3,5	14,8 „	10,6	3,8	—
	2 „	120	4,5	12,8 „	12,6	3,0	—
b) Russisch-Polen	sofort	70	2	6,6 Proc.	13,0	13,0	—
	1½ Stunden	150	4½	6,2 „	15,2	0,4	—
	¼ „	90	4	6,8 „	11,6	7,2	—
c) Böhmen	¾ Stunden	120	3¾	9,4 Proc.	14,6	2,2	—
	1½ „	220	4¾	6,0 „	15,0	2,0	—
	10 Minuten	60	3	10,4 „	11,2	6,8	—
	½ Stunden	100	6¼	9,2 „	13,8	2,4	—
	1¼ „	250	7	13,0 „	10,6	2,6	—
	50 Minuten	140	5¾	10,0 „	11,8	2,6	—

1) Vgl. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl. (Stuttgart 1901).

bei auffallend grossem (kaum glaublichen) Kohlenoxydgehalt. Also einen sehr grossen Luftüberschuss. Durch zeitweilige Gasanalysen lässt sich diese Brennstoffverschwendung vermeiden.

Zum Brennen von Cement hält Valeur (Thonzg. 1900, 1327) den Drehofen mit Verwendung von Kohlenstaub für beachtenswerth.

Den Einfluss von Si-Stoffzusatz auf das Abbinden von Portlandcement untersuchte H. Burchartz (M. Vers. 1900, 143). Dieser von Alaunfabriken gelieferte Abfallstoff ist vielleicht ein Mittel die Abbindezeit des Cementes für den jeweiligen Verwendungszweck nach Belieben zu regeln.

Veränderung von Cementen in Bezug auf Abbindezeit. M. Gary (M. Vers. 1900, 160) betont, dass die Vicat'sche Nadelprobe doch nicht zuverlässig ist.

Veränderung der Abbindezeit von Cement. Nach J. H. Schütt (Thonzg. 1900, 2027) bestehen zwischen dem natürlichen Schnellbinder und dem zum Schnellbinder verwandelten Langsambinder ein grosser Unterschied. Ein erstklassiger Cement, vorzüglich aufbereitet und gebrannt, von grosser Erhärtungsenergie und hoher Festigkeit hat weit mehr Neigung sich zu verwandeln, als ein anderer aus denselben Stoffen hergestellter Cement von geringer Güte. Cemente von schwacher Erhärtungsenergie und solche, welche eine hervorragende Festigkeit überhaupt nie erreichen, sind der Verwandlung entweder gar nicht oder in nur geringem Maasse unterworfen. — Geprüft und beobachtet wurden 3 Cemente von normaler Zusammensetzung (Silicat: Kalk = 1:2), welche 5,4 Al_2O_3 enthielten und mit $^1/_2$ bis $^3/_4$ Proc. Gyps versetzt waren. Diese Cemente enthielten selbstredend wenig freien Kalk, zeigten eine bedeutende Erhärtungsenergie (Festigkeit des Mörtels 1:3 nach 3 bis 4 Tagen 20 k/qc) und (sofort nach der Mahlung auf 17° abgekühlt und geprüft) erwiesen dieselben sich sämmtlich als ausgesprochene Langsambinder: Beginn 2 bis 3 Stunden und Ende des Abbindens nach 5 bis 7 Stunden. Bemerkt wird noch, dass diese Cemente (ohne Gypszusatz) gleichfalls Langsambinder sind: Beginn 1 bis $1^1/_2$ Stunden und Ende des Abbindens nach $2^1/_2$ bis 4 Stunden. — In dünner Schicht im Laboratorium auf dem Tisch ausgebreitet und öfters umgerührt, vollzieht der Verwandlungsprocess sich in 24 Stunden bei einer Zimmertemperatur von etwa 20° Celsius: Beginn nach 8 bis 10 Minuten und Ende des Abbindens nach 15 bis 20 Minuten. Im festgepackten Fass aufbewahrt, ist eine mässige Verwandlung nur an der äusseren Schicht festgestellt worden; im Innern des Fasses aber zeigt sich der Cement auch nach Jahresfrist fast unverändert. Im Magazin verändert sich der Cement nur an der oberen Schicht (auf etwa 0,5 m Tiefe) in ziemlich hohem Grade. Im Sommer ist die Verwandlung stark und vollzieht sich im Laufe einiger Wochen, während im Winter die Verwandlung sehr langsam fortschreitet und auch nach 3 Monaten immerhin noch unbedeutend ist. Es ist demnach wohl an-

zunehmen, dass entweder die niedrige Temperatur an sich oder aber der derzeit vorhandene, grössere Feuchtigkeitsgehalt der Luft die Verwandlung beeinträchtigen; vielleicht auch, dass beide vereint ihren Einfluss in dieser Richtung geltend machen. Im Innern der Lagerhaufen von je 600 cbm ist stets nur ein geringfügiges Schnellerwerden beobachtet worden, und auch nach einem Jahre ist in dieser Beziehung eine Aenderung nicht eingetreten. Schliesslich wird erwähnt, dass bei den einer schnellen Verwandlung unterworfenen Cementen eine Rückkehr zum Langsambinder sich nicht gezeigt hat. Dieselben sind auch nach Verlauf von einem Jahre immer noch Schnellbinder, wenngleich die Abbindezeit um 5 bis 10 Minuten zugenommen hat.

Einfluss von kohlensäurehaltigem Wasser auf Cement. Nach weiteren Versuchen von Schiffner (Thonzg. 1900, 1320) vermag kein kalkhaltiges Bindemittel auf die Dauer der zerstörenden Einwirkung des fliessenden freie Kohlensäure enthaltenden Wassers zu widerstehen. Trasskalkmörtel zeigt unter allen Umständen eine erheblich geringere Widerstandsfähigkeit als Portlandcementmörtel. Die Abnahme des Trasskalkmörtels 1 Trass, 1 Trierer Kalk, 1 Normalsand (Vol.) beträgt nach 40monatlicher Einwirkung des Wassers 29,58 Proc., des Portlandcement-Trassmörtels 1 Cement, 1 Trass, 2 Normalsand (G.-Th.) nach 42monatlicher Einwirkung 17,91 Proc., des Portlandcementmörtels 1 Cement, 1 Sandmehl, 2 Normalsand nach ebenfalls 42monatlicher Einwirkung 15,14 Proc. — Selbst bester dichter Marmor wird bedeutend stärker angegriffen als Portlandcementmörtel; Abnahme des Marmors nach 22monatlicher Einwirkung des Wassers 26,11 Proc., des Portlandcementmörtels 1 C. + 1 N.-S. nach 27monatlicher Einwirkung 13,25 Proc. — Ein Zusatz von Trass zum Portlandcementmörtel erhöht die Widerstandsfähigkeit des letzteren gegen die Zerstörung durch kohlensäurehaltiges Wasser nach den bis jetzt in 42 Monaten gemachten Erfahrungen nicht. — Als Schutzmittel gegen die Zerstörung wurden zuerst Fluate und später Oxalsäure und oxalsaures Ammon verwandt. Nach den Beobachtungen, welche sich bei den Fluaten auf eine Zeit von 33 Monaten erstrecken, wird durch den Anstrich mit denselben ein sehr erheblicher Schutz gegen die Einwirkung der Kohlensäure erzielt und zwar um so mehr, je intensiver der Anstrich ausgeführt wird. Auch die Behandlung mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammon, über welche bis jetzt nur 10- bis 11monatliche Erfahrungen vorliegen, ergibt eine sehr wesentliche Verminderung der Zerstörung im Vergleich zu den ungeschützten Mörteln. — Guter Romancement zeigt nach den bis jetzt auf die Zeit von $9^1/_2$ Monaten vorliegenden Beobachtungen ungefähr dieselbe, wenn nicht sogar eine etwas höhere Widerstandsfähigkeit als Portlandcement, wahrscheinlich in Folge des geringeren Kalkgehaltes. — Die mit Asphaltlack überzogenen Probekörper sind mit Ausnahme kleiner, durch äussere Gewalt hervorgebrachter Beschädigungen sämmtlich vollständig intakt geblieben. Ein Anstrich mit diesem Lack würde also, wenn er im Grossen ausgeführt werden kann, einen vollständigen Schutz

gegen die Zerstörung des Mörtels durch kohlensäurehaltiges Wasser gewähren.

Einfluss des Meerwassers auf Cement. Der Bericht der vom Minister eingesetzten Commission führt zu folgenden Schlussfolgerungen (M. Vers. 1900):

Raumgewichte.

Die Raumgewichte aller Körper nehmen mit fortschreitendem Alter bis zu 3 Monaten zu und zwar im Seewasser stärker als im Süsswasser. Von 3 Monaten Alter bis zu 1 Jahr Alter der Proben scheint eine wesentliche Veränderung des Raumgewichtes der Körper nicht vor sich zu gehen. In einzelnen Versuchsreihen, namentlich der Zugproben scheint eine Verminderung der Raumgewichte (also eine Auslaugung der Körper) im Laufe der Zeit einzutreten und zwar nahezu gleichmässig im Seewasser wie im Süsswasser. Ob diese Erscheinung fortschreitet, muss die Beobachtung der noch zurückbehaltenen Versuchsreihen ergeben.

Die mageren Mörtel haben sich hinsichtlich der Veränderung der Raumgewichte ganz ähnlich wie die fetten Mörtel verhalten, die Feinsandmörtel ähnlich wie die Trassmörtel.

Festigkeit.

Vor Besprechung der Festigkeitsergebnisse ist festzustellen, dass die Form der Proben im Seewasser keine Veränderung erlitten hat, dass also mechanische Einflüsse nicht beobachtet wurden; dagegen hatten die Seewasserproben im Vergleich zu den Süsswasserproben eine dunklere Färbung angenommen und waren anscheinend an der Oberfläche härter als im Innern.

Auf die etwaige Wirkung dieser Erscheinung wird weiter unten noch näher eingegangen werden.

Um ein klares Bild über das Ergebniss der Versuche zu gewinnen, sind folgende Fragen zu beantworten.

1. Wie charakterisiren sich die drei Cemente nach ihren Festigkeitseigenschaften und wie verläuft allgemein der Erhärtungsfortgang.
2. Verhalten sich die fetten Mörtel anders als die mageren?
3. Welchen Einfluss hat die Art des Sandes?
4. Verbessern die Zusätze zum Cement den Mörtel?
5. Wirken höhere Trasszusätze günstiger als schwächere?
6. Ist die Wirkung des Trasses chemischen Einflüssen zuzuschreiben; kann Feinsand den Trass ersetzen?
7. Ist das kalkreichste Bindemittel im Seewasser weniger widerstandsfähig, oder sind sonst wesentliche Unterschiede im Verhalten der drei Cemente beobachtet?

Diese Fragen sind wie folgt zu beantworten:

1. Nach ihren Festigkeitseigenschaften sind die drei Cemente untereinander nicht sehr verschieden. Alle drei sind normenmässige Portlandcemente. Der kalkreichste Cement A zeichnet sich durch hohe Druckfestigkeit aus.

Der Erhärtungsverlauf ist bei allen Proben im Süsswasser und im Seewasser ein regelmässiger. Die Festigkeit schreitet bis zu 3 Monaten stetig fort; von da an nimmt sie nur wenig oder gar nicht zu. In einigen Reihen geht die Festigkeit der Seewasserproben nach einem gewissen Alter der Proben zurück und zwar namentlich die Zugfestigkeit der reinen Cementmörtel A und D 1:2, 1:3 und 1:4 Normalsand; die Umkehr scheint in diesen Mischungen schon nach 1 Monat Alter vor sich zu gehen [1]).

---

1) Der Cement B, der nur zu den Mischungen 1:2, 1:3 und 1:4 Normalsand verwandt, dann aber von weiteren Versuchen ausgeschlossen wurde, zeigt bis zu 1 Jahr Alter sowohl in Süsswasser wie in Seewasser regelmässigen Erhärtungsfortgang.

2. Die fetten Normalsandmörtel 1:2 verhalten sich nicht wesentlich anders als die mageren 1:4, abgesehen davon, dass die fetten Mörtel naturgemäss höhere Festigkeiten erreichen als die mageren.

3. Der gemischtkörnige, also weniger Hohlräume in sich schliessende Rohsand gibt naturgemäss weit günstigere Festigkeiten als der Normalsand in gleicher Mischung. Im Seewasser schreitet zwar die Festigkeit der Rohsandmörtel nach 3 Monaten langsam fort, bleibt aber trotz der grossen Dichte der Körper sehr erheblich hinter der Festigkeit der Süsswasserproben zurück, die bis zu 1 Jahr Alter noch beträchtlich zunimmt. Besonders deutlich äussert sich dieser Einfluss auf die Druckfestigkeit. Der abschwächende Einfluss des Seewassers ist bei diesen Proben unverkennbar und mit der Zeit sich stärker äussernd, ganz wie bei den reinen Cement-Normalsand-Mischungen.

4. Im Süsswasser setzt der Ersatz des Cementes durch Feinsand oder Trass die Festigkeit der Mörtel — wie zu erwarten — im Allgemeinen herab und zwar bei allen drei Cementen annähernd gleich. Nur in den fetten Mischungen der Cemente D und C steigert der geringere Trasszusatz die Festigkeit der Süsswasserproben.

Der stärkere Trasszusatz bewirkt bei den Cementen D und C nur eine erhebliche Steigerung der Druckfestigkeit, diese kommt nach 1 Jahr Alter der Proben bereits den reinen Cementmörteln nahe. Der Feinsand setzt namentlich bei den Mörteln 1:4 die Festigkeit stärker herab als Trass, verschlechtert aber nicht den Erhärtungsfortgang.

Im Seewasser ist bei 7 Tagen Alter der Proben ebenfalls die Zug- und Druckfestigkeit der Mörtel mit Zuschlägen erheblich geringer als die der Mörtel ohne Zuschläge. Schon innerhalb eines Monats überholen indessen die Mörtel mit Trasszuschlag die Zugfestigkeit der reinen Cementmörtel, während die Druckfestigkeit der Trassmörtel noch hinter der der reinen Cementmörtel zurückbleibt, wenn sie ihr auch nach 1 Jahr Alter schon sehr nahe kommt.

Nur die Druckfestigkeit der Trassmörtel des Cementes C ist nach 1 Jahr höher als die der reinen Cementmörtel. (Cement C ist der kalkarme und thonerdereiche Cement.)

Die Feinsandmörtel bleiben hinter der Festigkeit der reinen Mörtel zurück, zeigen aber einen stärkeren Erhärtungsfortschritt als diese.

5. Soweit man die Frage nach dem Ausfall der 3 Monatsproben beurtheilen kann, wirken die geringeren Trasszuschläge in beiden Wässern günstiger als die stärkeren. Die Wirkung auf die Zugfestigkeit ist eine andere als die auf die Druckfestigkeit. Das Süsswasser wirkt auf die Erhöhung der Druckfestigkeit der Mörtel mit niederen Trasszuschlägen günstiger als das Seewasser, während das Seewasser auf die Zugfestigkeit dieser Mörtel in erhöhtem Maasse begünstigend einwirkt. Eine Ausnahme machen die Zugproben der Mörtel 1 + 2 und 1 + 4 des Cementes A (das ist der kalkreichste Cement), auf dessen Zugfestigkeit der höhere Trasszusatz besser wirkt als der niedere. Auch in der Druckfestigkeit scheint diese Neigung vorhanden zu sein, indessen kommt dort voraussichtlich der Einfluss des höheren Trasszusatzes erst später zur Wirkung [1]).

6. Die Feinsandmörtel haben zwar im Allgemeinen denselben Erhärtungsfortgang wie die Trassmörtel, stehen aber in ihrer Festigkeit soweit hinter diesen zurück, dass der Unterschied zwischen beiden augenfällig und nicht anzunehmen ist, die Wirkung beider Stoffe sei ausschliesslich physikalischer Natur.

Inwieweit eine chemische Bindung des Kalkes durch den Trasszusatz vor sich gegangen ist, müsste durch chemische und event. mikroskopische Untersuchung der Probenreste festgestellt werden.

---

1) Die Vertreter des Vereins deutscher Portlandcement-Fabrikanten hatten sich gegen die Verwendung des Cementes D zu den Versuchen ausgesprochen. Michaëlis erklärt demgegenüber den Cement D für einen ganz normalen, völlig einwandsfreien Handelscement.



7. Die günstige Wirkung der Trasszuschläge im Seewasser macht sich auf den kalkarmen Cement C stärker geltend, als auf den kalkreichen Cement A.

Im Uebrigen zeigen die drei Cemente ausser den bereits erwähnten keine wesentlichen Unterschiede.

Nach vorstehenden Ausführungen ist durch diese Vorversuche der Beweis erbracht, dass es vielleicht möglich ist, durch Zusätze von Trass innerhalb gewisser Grenzen zu Portlandcementen diese für die Benutzung im Seewasser geeigneter zu machen.

Wie weit diese Grenzen bei Cementen verschiedener Herkunft zu stecken sind, müsste durch besondere Versuchsreihen im Grossen und mit langen Beobachtungszeiten ermittelt werden, weil Versuche mit kleinen Körpern nicht immer einen sicheren Schluss auf das Verhalten grosser Blöcke zulassen.

Dazu bemerkt R. Dyckerhoff (Thonzg. 1900, 1287): Die Cemente A und D zeigen Festigkeitsrückgänge der Mörtel mit Normalsand beim Erhärten in Seewasser, Cement A nur in der Zugfestigkeit und nur minimal, bei Rohsand jedoch nicht. Bei Cement D sind die Rückgänge stärker. Cement B (und Cement C) zeigt keine Rückgänge. Cement B, welcher zuerst für die Prüfung von einer Baustelle entnommen war, stammte von derselben Fabrik wie Cement D. Letzterer ist von der Fabrik auf Ersuchen mit 1 Proc. höherem Kalkgehalt, als der Cement B hatte, zu den Versuchen eingesandt worden. Ferner macht er darauf aufmerksam, dass bei dem Mörtel 1 Cement: 2 Normalsand der Ersatz von Cement durch Trass oder Feinsand im Süsswasser annähernd bei allen drei Cementen gleich gewirkt hat und zwar die Festigkeit verringernd. Im Seewasser erhöht der Trass nach einiger Zeit die Festigkeit, während Feinsand die Festigkeit verringert. Hieraus ist zu ersehen, dass Trass im Cementmörtel im Seewasser eine ganz andere Wirkung hat als im Süsswasser. — Nach Durchberathung des Berichtes der Vorversuche wurde in der Ausschusssitzung über die Fortsetzung der Versuche berathen und beschlossen, dem Minister der öffentlichen Arbeiten zu empfehlen, grosse Betonkörper und Mauerkörper aus verschiedenen Mischungen von Cementmörtel und Cementtrassmörtel anzufertigen und dieselben bei langer Erhärtung im Meer zu beobachten. — Da die Wirkung des Seewassers auf die Zugproben verhältnissmässig eine stärkere ist, als auf die Druckproben, weil im Verhältniss zum Querschnitt der Probekörper das Seewasser bei den kleineren Zugproben tiefer eindringt, als bei den grösseren Würfeln, so gestatten kleine Probekörper keinen Rückschluss auf das Verhalten grosser Betonkörper, z. B. bei ihrer Verwendung zu Seebauten. Welcher chemische Vorgang den Erhärtungsprocess des Cementtrassmörtels im Seewasser begünstigt, ist bis jetzt nicht ermittelt. Indess hat Dyckerhoff gefunden, dass Cementtrassmörtel beim Erhärten im Seewasser in den ersten Wochen der Erhärtung mehr Schwefelsäure aufnimmt, als der entsprechende Cementmörtel ohne Trass. Es deutet dies darauf hin, dass beim Erhärten des Cementtrassmörtels im Seewasser noch ein weiterer, durch die schwefelsauren Salze des Meerwassers veranlasster chemischer Vorgang hinzutritt. Es wäre daher von Interesse, wenn bei den Versuchen auf Sylt ausser den Festigkeitsbestimmungen auch die chemische Ein-

wirkung des Meerwassers auf beide Mörtelarten geprüft und eine petrographische Untersuchung der erhärteten Proben ausgeführt würde. Aus den Mittheilungen geht hervor, dass Versuche an kleinen Probekörpern, weder im Laboratorium, noch im Meer für die Beurtheilung des Werthes verschiedener Mörtel bei der Verwendung zu Seebauten maassgebend sein können.

Einwirkung von Pferdejauche auf Portlandcement. Nach M. Gary (M. Vers. 1900, 132) kann Portlandcementbeton in dichter Mischung, sorgfältig hergestellt, unbedenklich für den Bodenbelag von Pferdeställen Verwendung finden.

Cementprüfung. Kurze Bemerkungen von O. H. Klein (J. Chemical 1900, 645).

Der praktische Werth der sog. beschleunigten Raumbeständigkeitsproben ist nach M. Gary (M. Vers. 1900, 58) gering, da auch solche Cemente praktisch brauchbar sein können, welche diese Proben nicht bestehen. Die Prüfung der Cemente sollte sich nicht nur auf die Festigkeit der Mischung aus 1 Th. Cement und 3 Th. Sand erstrecken, sondern zu ermitteln suchen, mit wie viel Theilen Sand Cement gemischt werden kann, um nach bestimmter Zeit eine bestimmte Festigkeit zu erreichen.

Normalsand von Freienwalde, der geringe Verunreinigung mit Braunkohlenproducten enthielt, ergab nach Wegener (Thonzg. 1900, 1289) geringe Festigkeiten bei Cementproben. — Eine Besprechung über Normalsand veranlasste der Antrag der Normalsandcommission (Thonzg. 1900, 1293). „Der Normalsand wird aus tertiärem Quarzsand eines bestimmten Flötzes der Freienwalder Grube Hammerthal durch Waschen und Sieben gewonnen. Der Normalsand soll mindestens 99 Proc. SiO_2 und nicht mehr als 0,1 Proc. abschlämmbare Theile enthalten. Seine Körner sollen durch kreisrunde Löcher von 1,35 mm fallen und auf kreisrunden Löchern von 0,775 mm liegen bleiben. Die Bleche der Controlsiebe sollen 0,25 mm dick sein. Bei der Controle mit diesen Sieben dürfen nicht mehr als 2 Proc. zu grobe und 10 Proc. zu feine Körner zugelassen werden. Die Controle geschieht durch die Königl. Versuchsanstalt zu Charlottenburg. Der Sand wird in Säcken abgegeben, die mit der Plombe der Versuchsanstalt geschlossen sind."

Ueber die Bestimmung des Kalkhydrates in erhärtetem Portlandcement sind die Ansichten noch sehr verschieden. Einige sind für das Vorhandensein des freien Kalkes, andere bestreiten dasselbe, so dass weitere Versuche abzuwarten sind. (Thonzg. 1900, 1312.)

Raumveränderung der hydraulischen Bindemittel besprechen Deval (Bull. encourag. 199; Thonzg. 1900, 915), und Le Chatelier (Thonzg. 1900, 1144).

Quellung der Kieselsäure in Kalkwasser untersuchte Wegener (Thonzg. 1900, 1317). Kieselsäurehydrat nimmt im Kalkwasser nicht zu, wohl aber bei Gegenwart freien Kalkes. Tridymit und

Quarz vergrössern ihr Volumen im Kalkwasser mehr, als in solchem, welches gesättigt erhalten wird, auch bedarf es in letzterem Falle einer längeren „Incubationszeit". Bimsstein und Trass zeigen eine starke Zunahme. Bei der Quellung wird Kalk aufgenommen.

Reactionen des Portlandcementes versucht Roland (Baumaterialienk. 1900) durch die Ionentheorie zu erklären.

Verhalten von Portlandcement gegen Chlorammonium untersuchte S. Wormser (Thonzg. 1900, 1027 u. 1636). Beim Verreiben scharf getrockneten Cementes mit trockenem Salmiak tritt rasch ein Geruch nach Ammoniak auf, ein qualitativer Beweis des Vorhandenseins freien Kalkes im Cement. Bei Versuchen mit erhärtetem Cement ist der Geruch nach NH_3 noch stärker wahrnehmbar, da die Umsetzung des NH_4Cl mit $Ca(OH)_2$ energischer vor sich geht als mit CaO. Während die Reaction zwischen Cement und Salmiak stattfindet, bemerkt man, dass die Cementmasse weiss wird. Auf der obersten Schicht bildet sich ein gelber, bei längerem Erhitzen wieder verschwindender Anflug von Eisenchlorid. Ein Theil des Eisens bleibt als Oxyd in Form rother Partien in dem weissen Reactionsgemisch zurück. Die Masse wird mit absolutem Alkohol ausgekocht; in der Lösung findet sich nur Chlorcalcium. Der auf ein Filter gebrachte Rückstand wird sammt demselben geglüht und mit Salzsäure ausgekocht. Die frei gewordene Kieselsäure bleibt unlöslich und wird abfiltrirt, im Filtrat wird der Cementrest bestimmt. Da die unlösliche Kieselsäure immer noch etwas Thonerde und Eisenoxyd enthält, wird mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen und nach dem Abscheiden der Kieselsäure das Filtrat mit der salzsauren Lösung des Cementrestes vereinigt. Der Rückstand der alkoholischen Lösung, getrocknet, zeigt für sich fast keine hydraulischen Eigenschaften mehr. Setzt man die entzogenen Kalkmengen wieder zu, so erhält man bei innigem Mischen eine Masse, welche mit Wasser gut erhärtet und die beschleunigten Volumbeständigkeitsproben gut besteht. Aus den Analysen ergibt sich, dass etwa 48 Proc. CaO in Form leicht zersetzbarer Verbindungen und theilweise als freier Kalk im Cement vorhanden sind. (Die Menge des freien Kalkes lässt sich allerdings auf diese Weise quantitativ nicht feststellen.) Die Menge frei gewordener Kieselsäure variirt etwas. — Die Versuche über die Einwirkung von oxalsaurem Ammon auf Portlandcement (das. S. 2072) ergaben: 1. Freier Kalk, falls er nicht in Mengen über 40 Proc. vorhanden ist, wird ganz in Carbonat übergeführt. 2. Die Monokalkverbindungen der Kieselsäure und der Thonerde werden nicht angegriffen. 3. Von den Polykalksilicaten wird jene Kalkmenge, welche mehr vorhanden ist, als die Bildung des Metasilicates benötigt, abgespalten, indem gleichzeitig ein kleiner Theil des Silicates vollständig zerlegt wird, und zwar umsomehr, je höherkalkig das Silicat ist. 4. Dicalciumaluminat wird nicht zerstört; der Mehrgehalt an Kalk wird in Carbonat umgewandelt. — Aus den Versuchen mit Salmiak geht hervor: 1. Freier Kalk wird vollständig in Chlorid übergeführt. 2. Die Monokalkverbindungen der Kieselsäure und der Thon-

erde werden nicht oder nur in geringem Grade angegriffen. 3. Die Polykalkverbindungen werden bis auf einen kleinen fester gebundenen Rest zerstört. — Nach den vorliegenden Ausführungen enthält der Cement etwa:

14 Proc. $CaSiO_3$.
43 „ Ca_2SiO_4,
23 „ $2CaO.Al_2O_3$,
20 „ CaO.

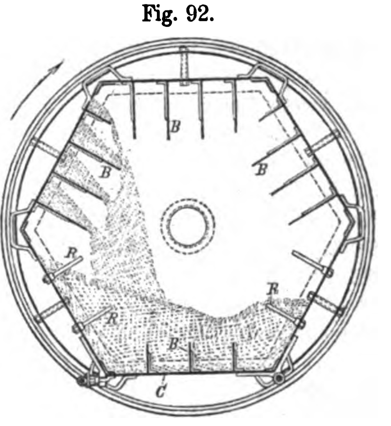
Ueber Cemente stellt E. Jex (Thonzg. 1900, 1886) theoretische Speculationen an. Darnach soll Portlandcement wesentlich Kalkorthosilicat enthalten. Mit Wasser in Berührung gebracht, trennt sich das eine den Metakalksilicaten angegliederte Molecül CaO von diesen, weil es jetzt Gelegenheit hat, die stabile Verbindung $Ca(HO)_2$ zu bilden. Die frei in den Klinkern enthaltenen Al_2O_3 und CaO hydratisiren sich ebenfalls. Soweit reichen im erhärtenden Cement die chemischen Kräfte. Die Erhärtung selbst ist ein rein physikalischer Vorgang. Für jedes aus dem Orthokalksilicat sich abtrennende Molecül CaO entsteht auch ein freiwerdendes Molecül Metakalksilicat; mit fortschreitender Zersetzung scheiden sich also Molecül um Molecül einerseits die Metasilicate, andererseits die Hydrate aus und die gleichartigen Molecüle legen sich nach Maassgabe ihrer Entstehung zu mikrokrystallinischen festen Gebilden aneinander. Den erhärteten Cement sieht Jex deshalb nur als einen Mörtel an, in welchem das Metakalksilicat, beziehlich auch das Metakalkeisen-Doppelsilicat, die verkittende Substanz, die Hydrate von Kalk und Thonerde dagegen die Füllmasse bilden. — Schliesslich wird vorgeschlagen, die Rohmischung in einem Hochofen niederzuschmelzen, statt wie bisher zu sintern.

Chemie des Portlandcementes. F. Hart (Thonzg. 1900, 188 u. 1674) hält den freien Aetzkalk im Cementklinker für den wichtigsten Bestandtheil desselben.

Kalk, Mörtel, künstliche Steinmassen.

Drehbarer Trommelofen zum Entwässern von Gyps. Nach L. Perin (D. R. P. Nr. 113 297) ist die äussere Trommel von rundem, die innere von polygonalem Querschnitt; die letztere trägt statt der Rührschaufeln *B* (Fig. 92) Wurfstäbe *R* zu beiden Seiten der Thüre *C*, zu dem Zwecke, die Entleerung der Trommel ohne weitere Drehung zu ermöglichen.

Fig. 92.



Ofen zum Brennen von Gyps. Um nach H. K. Bamber (D. R. P. Nr. 112 549) eine gleichmässige Temperatur in dem doppelwandigen Ofen zu erhalten, wird in den Hohlraum ein hochsiedendes Oel eingefüllt.

Das Verfahren zum Färben von Gyps von L. Vanino (D. R. P. Nr. 113 456) unterscheidet sich von den bisher üblichen Verfahren dadurch, dass die Färbung durch Metalle im Entstehungszustande erzeugt wird. Zu diesem Zweck wird die gebrannte Gypsmasse mit Lösungen reducirbarer Metallsalze, z. B. Gold-, Silber- Kupfer-, Wismuth- oder Bleisalze und mit Reductionsmitteln, z. B. schwefliger Säuren oder Formaldehyd mit etwas Alkali behandelt.

Kalklöschvorrichtung von T. Neukrantz (D. R. P. Nr. 108 688). — Herstellung von gelöschtem Staubkalk nach H. J. Harding (D. R. P. Nr. 111 938).

Zum Trockenlöschen von gebranntem Kalk wird derselbe nach W. Olschewsky (D. R. P. Nr. 119 555) in dampfdicht verschliessbaren Behältern mit einer abgemessenen, zum vollständigen Löschen des Kalkes gerade ausreichenden, und während des Ablöschens unverändert bleibenden Wassermenge zusammengebracht und innigst durch einander gemischt. Die beim Löschen des Kalkes entstehende und sich in dem dicht geschlossenen Behälter erhaltende Wärme fördert erheblich den Löschprocess.

Zur Herstellung von künstlichem Sandstein wird nach Olschewsky (D. R. P. Nr. 108 245) das zum Löschen des Kalkes erforderliche Wasser nicht als solches, sondern in Form niedrig gespannten Dampfes eingeführt. Der hierdurch erzielte Vortheil besteht vornehmlich darin, dass dem Löschen des Kalkes und der durch dieses erfolgenden Wärmeerzeugung ein Vorwärmen der Formstücke vorangeht, und dass ferner das Löschwasser selbst als warmes Wasser dem zu löschenden Kalk zugeht. — Beschicken von Härtekesseln nach demselben (D. R. P. Nr. 113 876).

Der Apparat zur Ablöschung des in Kalksandgemischen vorhandenen Aetzkalks mittels Dampf von E. Kreft (D. R. P. Nr. 109 067) bildet eine Abänderung des im Pat. 101 954 beschriebenen Apparates zur Ablöschung des in Kalksandgemischen vorhandenen Aetzkalks mittels Dampf. Diese Abänderung besteht darin, dass ausser einem perforirten Rohr für die Zuleitung von Wasserdampf noch ein solches für Kohlensäure angeordnet ist, und zwar derart, dass die Kohlensäure vom Dampf mitgerissen und zerstäubt wird.

Transportable Dampfglocken oder Druckbehälter für die Kunststeinfabrikation von Pohl & Cp. (D. R. P. Nr. 106 101). An Stelle der stabilen Dampfkammern oder Druckkessel zum Härten von Kalksandsteinen u. dgl. werden transportable Dampfglocken oder Druckbehälter verwendet, welche mit Hilfe eines Krahnes über die aufgeschichteten Steingruppen gebracht und heruntergelassen werden. Sobald die Glocke am Boden aufsitzt, wird ein innerhalb der Glocke befindlicher Heizkörper in Thätigkeit gesetzt.

Herstellung künstlicher Bausteine durch Guss nach G. A. Kiefer (D. R. P. Nr. 108 246). Dieser Baustein, welcher sich durch grosse Festigkeit und Dauerhaftigkeit auszeichnen soll, wird in der Weise dargestellt, dass man in Wasser pulverisirten Schwarzkalk ablöscht, denselben dann durch Zusatz von 66grädiger Schwefelsäure theilweise in schwefelsauren Kalk verwandelt, um später eine innigere und raschere Verbindung mit dem Gyps zu erzielen, dann das betreffende Füllmaterial, welches aus Sägemehl, Torfmull, Spreu, Asche, Sand u. s. w. (je nach Bedarf) bestehen kann, zugibt und dasselbe mit dem Gemisch innig vermengt. Hierzu mischt man dann den sorgfältig gebrannten und, wenn nöthig, mit Boraxlösung präparirten Gyps, welcher sofort mit der übrigen Masse eine innige Verbindung eingeht und in kurzer Zeit, mit der ganzen Masse in Formen gegossen, vollständig zu Stein erhärtet.

Kalksandstein. Nach dem Verfahren von Schwarz (Thonzg. 1900, 1812) soll durch die eigenartige Aufbereitung bewirkt werden, dass schon vor dem Verpressen die chemische Verbindung des Kalkes mit der Kieselsäure des Sandes mehr oder weniger durchgeführt wird, so dass sich an der Oberfläche der Sandkörnchen beim Verlassen des Apparates nicht Kieselsäure und Kalkhydrat, sondern bereits ein Kalksilicat mit verändertem Aggregatzustand vorfindet. — Bemerkungen dazu (das. S. 1677 u. 1922).

Fortschritte der Kalksandsteinfabrikation in maschineller Beziehung bespricht G. Beil (Thonzg. 1900, 1032). — Neffgen (das. S. 1372) macht Bemerkungen dazu.

Kalksandstein. Nach Oswald (Thonzg. 1900, 1246) wird von Becker & Klee frisch gebrannter Kalk, Fettkalk oder auch hydraulischer Kalk in der Kugelmühle zu einem feinen Pulver zerkleinert und durch ein Becherwerk einem rotirenden automatischen Messapparat zugeführt, der gleichzeitig die entsprechende Sandmenge aufnimmt und die abgemessenen Sand- und Kalkmengen mittels geeigneter Transportvorrichtungen an den sog. Kaltmischer weiter gibt. Der Kaltmischer ist ein Trog oder liegender Cylinder von 3 bis 4 m Länge und 75 cm Durchmesser, in dem sich ein Rührwerk befindet. Das Kalksandgemisch wird hier mit kaltem Wasser befeuchtet, gut durcheinander gearbeitet, und darauf durch ein zweites Becherwerk einem Silo zugeführt, wo es sich einige Stunden überlassen bleibt. Im Silo erwärmt sich die Masse in Folge Ablöschens des Kalkes und erlangt dabei eine für die Pressung günstige Plasticität. Das Silo hat nicht allein den Zweck, durch Ablagern des Gemisches ein möglichst gleichmässiges Löschen des Kalkes zu bewirken und die Einwirkungsdauer des sich löschenden Kalkes auf den Sand zu verlängern, sondern auch den Pressbetrieb von den Schwankungen in der Präparation der Pressmasse möglichst unabhängig zu gestalten. Aus dem Silo wandert dann das Material nach dem sog. Heissmischer, der dem Kaltmischer ähnelt, nur dass hier heisses Wasser und Dampf zutreten. Das so aufs innigste gemischte und vollkommen abgelöschte Pressgut fällt, vom Rührwerk des Heissmischers langsam vorwärts geschoben, schliesslich in den Füllbottich der Presse, wird dort nochmals, bevor es in die Formen gelangt, durcheinander gemischt, um endlich unter sehr starkem Druck verformt zu werden. Die Zweckmässigkeit dieser Vorbereitung ist durch eine jahrelange Praxis bestätigt worden. Warm und dampfend werden die frisch geformten Steine selbstthätig aus den Formen gehoben und zeigen bereits eine derartige Formbeständigkeit, dass die ziemlich heftigen Stösse des Presstisches Abbröckelungen der Kanten oder Ecken nicht mehr verursachen. Der Arbeiter setzt nun die Steine vom Presstisch auf Karren, die zum Transport nach den Erhärtungskammern dienen. Diese Kammern sind gewöhnlich so bemessen, dass sie eine Tagesproduction aufzunehmen im Stande sind. Sie bestehen in etwa mannshohen, 1,5 m breiten, gewölbten, an beiden Enden zu öffnenden Kanälen aus gewöhnlichem Mauerwerk und sind von Heizdampfrohren durchzogen, die entweder unter dem mit eisernen, gelochten Platten belegten Fussboden oder an den Seitenwänden angeordnet sind. Sind die Steine, die sofort nach Verlassen der Presse 11 bis 14 Schichten hoch aufgestapelt werden können, in der Kammer untergebracht und ist dieselbe gefüllt, so werden die Eingänge dicht geschlossen. Während dessen beginnt nach Oeffnung des Dampfzuleitungsventils die Erwärmung des Kammerinhalts durch den in die Heizrohre tretenden Abdampf der Betriebsmaschine. Die Kammer bleibt etwa

48 Stunden geschlossen und wird dann geräumt. Die Steine sind sofort zu verliefern und zu vermauern.

Bildung von Kalksandstein. M. Glasenapp (Thonzg. 1900; gef. einges.) verwandte zu seinen Versuchen reinen Kalk, ferner scharfkantigen Sand von 0,6 bis 1 mm und solchen von 0,2 bis 0,3 mm Durchmesser. Bei den Versuchen wurden die Presslinge bei 5 und bei 10 Atm. Druck 8 Stunden hindurch gedämpft. Bei der Herstellung der Formstücke wurde der gereinigte Sand mit Kalkbrei von bekanntem Kalkgehalt innig gemischt und die halbfeuchte Masse in Messingformen zur Erzeugung der Cementprobekörper gestampft und geschlagen und schliesslich noch zu besserer Verdichtung in dieselben Formen gepresst. Die aus den letzteren genommenen Presslinge wurden sodann in einem Trockenschrank schnell auf 90 bis 100° erhitzt und noch heiss in einen auf dieselbe Temperatur gebrachten Druckkessel gebracht. Gelangen die Presslinge kalt in letzteren, so werden sie durch das auf ihre Oberfläche sich niederschlagende Condensationswasser leicht beschädigt; sie erhalten ihren Platz auf einem Drahtgestell im Dampfraum des Kessels, auf dessen Boden sich eine 3 bis 4 cm hohe Wasserschicht befindet. Nachdem die beabsichtigte Dampfspannung erreicht und 8 Stunden auf gleicher Höhe erhalten worden war, wurden die Presslinge aus dem Kessel entfernt und an freier Luft liegen gelassen. Die chemische Untersuchung derselben fand nach 2 bis 5 Wochen statt, während welcher Zeit die Steine nicht unerhebliche Mengen von Kohlensäure aus der Luft aufgenommen hatten. Die Analysen ergaben:

Mischung aus	Dampfdruck in Atm.	CaO in Summa	Davon CaO als Hydrat	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CO_2	Chem. geb. H_2O	Lösl. SiO_2	Sand
90 grob. Sand + 10 CaO	5	6,50	1,67	—	3,45	0,88	0,43	89,10
desgl.	10	9,38	1,24	0,42	2,54	2,96	3,33	82,00
80 grob. Sand + 20 CaO	5	16,69	7,16	—	4,77	2,78	0,59	74,67
desgl.	10	16,59	6,05	0,29	3,02	4,60	2,75	72,85
90 feiner Sand + 10 CaO	5	8,74	0,85	0,31	3,75	1,79	3,06	82,02
desgl.	10	10,10	0,58	0,56	2,23	2,55	7,58	76,38
80 feiner Sand + 20 CaO	5	15,81	4,23	0,31	5,21	3,90	3,41	70,68
desgl.	10	17,67	0,98	0,65	3,13	3,59	11,14	63,05

Darnach bewirkt die Vermehrung des Kalkes von 10 bis auf 20 Proc. der Mischung bei einem Druck bis zu 5 Atm., unabhängig von der Korngrösse des Sandes, keine wesentliche Vermehrung der löslichen Kieselsäure. Bei einem Dampfdruck von 10 Atm. ist eine Vermehrung der löslichen Kieselsäure bei Anwendung von grobem Sand nicht bemerkbar, tritt bei feinem Sande in der Mischung dagegen in erheblichem Maasse ein. Die Aufschliessung des Quarzsandes erfolgt sowohl bei gröberem wie bei feinem Sande hauptsächlich durch Erhöhung der

Dampfspannung im Druckkessel. Bei 10 Atm. Spannung und gröberem Sande wurde etwa 8 Mal mehr lösliche Kieselsäure gebildet als bei 5 Atm., bei feinem Sande $2^1/_2$ bis 3 Mal mehr, je nach dem Kalkgehalt der Mischung. Der Feinheitsgrad des Sandes ist bei gleichem Druck von wesentlichem Einfluss auf die Menge der löslichen Kieselsäure; der feine Sand mit 10 Proc. CaO hatte bei 5 Atm. Dampfdruck 7 Mal mehr lösliche Kieselsäure ergeben, als der grobe, was annähernd dem Verhältniss der wirksamen Oberflächen beider Sandarten entspricht. Bei 10 Atm. Druck sind die Differenzen geringer, doch auch hier gibt der feine Sand noch $2^1/_2$ bez. 4 Mal mehr an löslicher Kieselsäure, als der grobe. — Will man demnach bei niedriger Dampfspannung ein an löslicher Kieselsäure reicheres Fabrikat erzielen, so muss ein entprechend feiner Sand genommen werden. Unter Anwendung von feinem Dünensande lässt sich wenigstens im Kleinen ganz vorzüglich festes Produkt erhalten. Arbeitet man dann noch mit höherer Dampfspannung, so lässt sich der reiche Gehalt der gedämpften Steine an löslicher Kieselsäure bereits an dem eigenthümlich atlasartigen Glanz ihrer Oberfläche erkennen. In keinem Falle wird aller Kalk durch die lösliche Kieselsäure gebunden; neben dem Hydrosilicat enthält der frisch gedämpfte Stein immer erhebliche Mengen von Calciumhydrat, welches bei dem Liegen der Steine unter Abspaltung von Wasser in Carbonat übergeht. Doch ist nicht zu verkennen, dass die bei höherem Druck erhärteten Steine (in Uebereinstimmung mit ihrem grösseren Gehalt an Hydrosilicat) weniger Kohlensäure aufnehmen. Haben die Steine nicht gleich nach dem Dämpfen das Maximum ihrer Festigkeit erreicht, so ist eine spätere Steigerung derselben wohl als die Folge der Umwandlung des Calciumhydrates in das Carbonat zu betrachten. — Die einzige Schwierigkeit, welche bei der Herstellung der Kalksandsteine im Fabrikbetriebe zu überwinden ist, besteht in dem sicheren Ablöschen auch der kleinsten Kalktheilchen vor dem Dämpfen der Steine, was sich durch Absieben gröberer Theilchen des gemahlenen Kalkes und längeres Liegenlassen der von dem Löschprocess noch heissen Mischung vor dem Formen auf der Presse erreichen lässt. In dem richtig durchgeführten Löschen des Kalkes besteht das Geheimniss der Specialisten auf diesem Gebiete. Bemerkenswerth ist der mit der Menge der löslichen Kieselsäure correspondirende Gehalt der gedämpften Steine an in Salzsäure löslicher Thonerde und Eisenoxyd, welche von der Zersetzung des im Sande enthaltenen Feldspathes herrührt; vermuthlich wird Feldspath leichter aufgeschlossen als der Quarz und einem feldspathreichen Sande deshalb der Vorzug zu geben sein.

Verfahren zur Herstellung frostbeständiger Kunststeine von Amelung & Cp. (D. R. P. Nr. 111 680), angeblich eine Verbesserung bei der Herstellung von bekannten frostbeständigen Steinen und Mörteln aus gebranntem Magnesit, amorpher Kieselsäure, Chlormagnesiumlösung und Füllstoffen, besteht darin, dass die geformte und erhärtete Masse mit einer Lösung von Wasserglas behandelt wird, um

das vorhandene basische Chlormagnesium in kieselsaure Magnesia überzuführen.

Vorrichtung zum gleichmässigen Auftragen von Farbpulver auf Kunststeine mittels eines mit Rüttelsieb versehenen Farbbehälters. Nach Reising & Söhne (D. R. P. Nr. 108 640) ist der Farbbehälter auf einem Schlitten verschiebbar, auf dem eine gewellte Schiene befestigt ist. Beim Verschieben des Farbbehälters werden Vorsprünge desselben durch eine Feder gegen die gewellte Schiene gedrückt, so dass er eine Rüttelbewegung ausführt.

Färben von kalkhaltiger Kunststein- oder Mörtelmasse geschieht nach W. Schulthess (D. R. P. Nr. 113 818) in der Weise, dass die Masse mit einem mit dem Kalk einen Farblack bildenden organischen Farbstoff, wie z. B. Alizarin, Alizarinroth, Flavopurpurin, Coeruleïn u. s. w., versetzt wird. Statt die Farbstofflösung der Steinmasse beizufügen, kann man auch die daraus geformten fertigen Steine mit der Farbstofflösung bestreichen.

Zur Herstellung profilirter und gleichzeitig polirter Gegenstände aus Kunststeinmasse wird nach L. Schreyer (D. R. P. Nr. 111 764) die flüssige Kunststeinmasse bei mässiger Temperatur (etwa 20°) in Blechformen von der gewünschten Profilirung gegossen, deren Innenwandungen mit einer glatten dünnen Schicht Email versehen worden sind, so dass deren Wände von der in der Kunststeinmasse enthaltenen Säure nicht angegriffen werden. Nach dem Herausnehmen und Erkalten zeigt das Product dieselbe Hochglanzpolitur, wie die auf Spiegelglasflächen erzeugten Gegenstände.

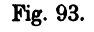
Herstellung von steinartiger Masse aus Sägemehl und Gyps oder Cement von R. Engel (D. R. P. Nr. 106 099). Die steinartige Masse, welche sich als Baumaterial, für Pflastersteine, zur Herstellung von Gefässen u. s. w. eignet, besteht im Wesentlichen aus Sägemehl und Gyps oder Cement mit oder ohne Anwendung weiterer Zusätze, wie Theer, Goudron, Sand u. s. w. Das Sägemehl wird vor dem Vermischen mit dem Gyps oder Cement längere Zeit in Wasserglas, zweckmässig unter Zusatz von Asbestpulver gekocht, wodurch eine vorvorzüglich brauchbare, unhygroskopische und feuersichere Masse von grosser Festigkeit erreicht wird.

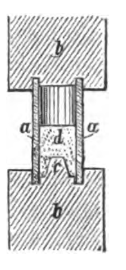
Die Einlage für Stuckgegenstände wird nach F. Huber (D. R. P. Nr. 108 865) in der Weise hergestellt, dass auf ein weitmaschiges Gewebe beiderseitig Faserstoffe aufgepresst werden und hierauf die dadurch entstandene Platte mit einer Klebstofflösung getränkt wird. Kommt diese Einlage in der Form mit dem Gypsbrei in Verbindung, so löst sich der Klebstoff in Folge der Feuchtigkeit, die Faserstoffe werden locker, und der Gyps dringt in die Poren der Einlage ein, um sich innig mit derselben zu verbinden.

Gypsstuck wird nach A. Kleefeld (D. R. P. Nr. 114 039) durch Einlage von spanischem Rohr gegen Bruch gesichert.

Das Verfahren zur Herstellung von Acetylenbrennern, Isolatoren und dgl. von *Keller & Knappich* (D. R. P. Nr. 113217) besteht darin, dass sandfreies Thonpulver mit einer aus Bleiglätte und Lehm gewonnenen Fritte innig gemischt und unter hohem hydraulischen Druck zu einer festen Masse gepresst wird, aus welcher die Gegenstände herausgearbeitet und dann bis zum Sintern gebrannt werden.

Herstellung feuerfester Gegenstände aus geschmolzener Thonerde, Magnesia und dgl. nach *Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt* vorm. *Rössler* (D. R. P. Nr. 113817). Zur Vermeidung des bei der Herstellung feuerfester Gegenstände aus geschmolzener Thonerde, Magnesia und dgl. in Folge zu schnellen Abkühlens u. s. w. häufig vorkommenden Zerspringens der Gegenstände werden die den Widerstand in einem elektrischen Ofen bildenden Kohletheile selbst als Gussform ausgebildet und mit dem zu schmelzenden Oxyd oder Oxydgemisch gefüllt, worauf dieses nach dem Schmelzen so lange in der ausgeschalteten Gussform belassen wird, bis das Formstück erkaltet ist. Um z. B. einen Tiegel aus geschmolzener Magnesia herzustellen, benutzt man ein Kohlerohr *a* (Fig. 93), das zwischen zwei grösseren Kohleblöcken *b* eingespannt ist, als Widerstand. Der untere Kohleblock trägt einen Zapfen *c*, welcher dem Hohlraume des Tiegels entspricht. Die ganze Röhre wird mit gepulverter Magnesia gefüllt und durch den elektrischen Strom erhitzt. Die Magnesia schmilzt und sammelt sich in dem unteren Theile des Rohres. Nach dem Erkalten lässt sich der nun aus dichter krystallinischer Magnesia bestehende Tiegel *d* leicht aus dem Rohr entfernen.


Fig. 93.



Zur Herstellung eines langsam bindenden, politurfähigen und wetterfesten Gypses wird nach *P. Viotti* (D. R. P. Nr. 113877) ein Gemenge von Borax und Magnesia erwärmt und die erkaltete Schmelze mit trockenem Gyps gemengt. Dieses Gemenge kann sodann wie Cement mit reinem Wasser unter etwaiger Hinzufügung von Sand, Marmorstaub oder dgl. verarbeitet werden und lässt sich das Erzeugniss nach Bedarf auch durch Vermischen mit Farbstoffen in jedem Farbenton herstellen. Vergleichende Versuche haben ergeben, dass für die Borax-Magnesia-Schmelze ein Gemisch von 1500 g Borax und 150 g Magnesia am zweckmässigsten zu benutzen ist, wozu wiederum 75 k Gyps als geeigneter Zusatz angewandt wird, um eine Cement ersetzende Masse zu erhalten. — Sandzusatz ist weniger dort zweckmässig, wo es darauf ankommt, hochgradig politurfähiges Stuckmaterial zu erzeugen, als dort, wo cementähnliche wetterfeste Baumaterialien, z. B. für Façaden, nach dem vorliegenden Verfahren hergestellt werden sollen und auf hohe Politurfähigkeit verzichtet werden kann. Je nach der Sachlage ist daher der Sand-, Marmorstaub- oder dgl. Zusatz zu unterlassen oder nach

Maassgabe der diesbezüglichen Versuche im Verhältniss bis 1 : 2 vorzunehmen.

Feuersichere und wasserbeständige Platten. Nach Simmons & Bock (D. R. P. Nr. 111 146) haben die Platten aus einer Mischung von Asbest, Zinkoxyd, Magnesia, Gyps oder Kalk und Chlorzink oder schwefelsaurer Thonerde mit Draht- oder Gewebeeinlagen den Nachtheil, dass sie in der Hitze spröde und brüchig werden und nicht wasserbeständig sind. Verwendet man jedoch Cement mit Leimwasser als Bindemittel nach dem folgenden Verfahren, so sollen sowohl wasser- als feuerbeständige Platten erzielt werden. Geholländerter Asbest und möglichst frisch geglühtes Zinkoxyd werden unter Beigabe von Cement mit dünnem Leimwasser zu einem Brei innig vermischt, wobei auf 200 Th. Asbest etwa 30 bis 130 Th. Zinkoxyd und etwa 70 Th. Cement genommen werden. Mit dieser Masse wird eine „Seele“ aus starkem oder schwachem Drahtgeflecht, aus Jute, Nesseltuch oder dgl. beiderseitig belegt. Die mit der Masse belegten Streifen werden sodann in einer Walzenpresse, einem Kalander oder dgl. einem sehr starken Druck ausgesetzt, hierauf getrocknet und behufs Erzeugung der Wasserbeständigkeit mit schwefelsaurer Thonerde imprägnirt. Sodann erfolgt ein nochmaliges Pressen, bis die Erhärtung eine vollkommene geworden ist, worauf die Platten geglättet oder je nach dem Zweck, den sie erfüllen sollen, gefärbt werden. Die so hergestellten Platten eignen sich ihrer Feuer- und Wasserbeständigkeit wegen zur Bekleidung von Gebäudetheilen, die eines Schutzes gegen Feuer bedürfen oder gegen Temperatureinflüsse geschützt werden sollen.

Herstellung von porösen Körpern für elektrolytische Zwecke. Nach K. Ochs (D. R. P. Nr. 109 362) wird zur Erreichung der Porosität des plastischen Materials als Zusatzstoff nicht ein einheitlicher, homogener Körper, sondern ein mit einem zweiten Körper überzogener Zusatzstoff verwandt und die nachherige Entfernung nach zwei wesentlich verschiedenen Wegen bewirkt. Zur Verwendung kommt z. B. bei Cement als Zusatzstoff ein in Wasser leicht lösliches Salz, z. B. Chlornatrium, Chlorkalium, Natriumsulfat u. s. w., welches mit einem dünnen, wasserunlöslichen Ueberzug, z. B. Paraffin, versehen ist. Das Ueberziehen des Salzes mit einem solchen wasserunlöslichen Stoff kann bei Verwendung von Paraffin z. B. in der Weise erfolgen, dass man das in zweckmässige Zerkleinerung gebrachte (trockene) Salz in geschmolzenes Paraffin mit Hilfe eines engmaschigen Sieblöffels untertaucht, nach kurzer Zeit wieder heraushebt und das überschüssige Paraffin abtropfen lässt. Das Salz hat sich alsdann mit einer sehr dünnen Haut von Paraffin überzogen, wodurch es selbst wasserunlöslich geworden ist. In diesem Zustand wird es dem plastischen Material (Cement) beigemengt. Da das Ueberzugsmittel Paraffin das Abbinden des Cementes nicht stört, so findet dasselbe in gleicher Weise statt, wie wenn das Salz nicht vorhanden wäre. Nach dem Abbinden des Cementes findet die Entfernung des ganzen Zusatzmittels in der Weise statt, dass man zuerst den Ueber-

zugsstoff entfernt und nachher das Salz. Den Ueberzug (Paraffin) entfernt man am einfachsten dadurch, dass das Ganze über die Schmelztemperatur des Paraffins, also etwas über 50° erhitzt wird. Der Ueberzug schmilzt alsdann und saugt sich in die feinen Poren des umgebenden plastischen Materials ein, wodurch das Salz freigelegt wird. Dieses kann dann durch Auslaugen mit Wasser entfernt werden, wobei der Umstand von Vortheil ist, dass bereits durch das Entfernen des Ueberzugsmittels ein gewisser Hohlraum gegeben ist, wodurch das Auslaugen gleich von Anfang an rasch von statten geht. — Als Ueberzugsstoffe für das beliebig zu wählende Salz kommen hauptsächlich Paraffin oder paraffinähnliche Stoffe, ferner Wachse, Harze, Fette, Lacke u. s. w., allgemein Stoffe in Betracht, die auf das Abbinden des betreffenden plastischen Materials von keinem Einfluss sind und die ein Ueberziehen des eigentlichen Zusatzstoffes (z. B. von Salzen) bequem gestatten. Derartige Stoffe brauchen nicht nothwendiger Weise bei gewöhnlicher Temperatur feste Stoffe zu sein; ein halbflüssiger Stoff, z. B. Vaseline, und sogar flüssige Stoffe, z. B. Paraffinöl, versehen die Rolle eines Ueberzugsmittels ebenfalls, wenn auch in beschränkterem, nicht so günstigem Maasse. Der Ueberzugsstoff kann auch aus Gemischen von Stoffen obiger Gattung bestehen, wie man praktisch überhaupt billige Abfallproducte, die gewöhnlich Mischungen verschiedener Stoffe darstellen, verwenden wird. Auch können mehrere verschiedenartige Ueberzüge des eigentlichen Zusatzstoffes in Frage kommen. So z. B. können die Salze zunächst mit einer Schicht Paraffin überzogen werden und dieser Ueberzug noch durch einen zweiten, z. B. einem Lack, verstärkt werden, oder auch umgekehrt. Die Entfernung des (bez. der) Ueberzugsstoffes muss nicht nothwendiger Weise durch Schmelzen und Eindringen desselben in die umgebenden Poren des plastischen Materials stattfinden; es könnte dieselbe z. B. ebenfalls durch Auslaugen, z. B. mit Benzin, erfolgen.

Granulirte Hochofenschlacken untersuchten G. Lunge und N. Oestmann (Z. angew. 1900, 410). Dieselbe Hochofenschlacke, granulirt oder gewöhnlich abgekühlt, hatte folgende Zusammensetzung:

	Granulirte	Nicht granulirte
Unaufgeschlossenes	0,72	0,98
SiO_2	23,38	23,29
Al_2O_3	24,36	24,64
CaO	47,17	46,38
CaS	1,82	1,79
MgO	0,73	0,81
H_2O	1,06	1,21

Alkalien wurden nicht bestimmt. Molybdän, Titan, Eisen und Phosphorsäure wurden nicht gefunden, Mangan nur in Spuren. Es wurde also kein irgend erheblicher Unterschied zwischen granulirter und nicht granulirter Schlacke aufgefunden; auch der geringe nach dem Trocknen auf 105° verbleibende Wassergehalt war ganz derselbe, so dass man von der „Zeolith-Theorie“ in diesem Falle jedenfalls absehen muss.

— Nach dem Verhalten gegen Natronlauge und Sodalösung unterscheidet sich die untersuchte granulirte Hochofenschlacke von der aus dem gleichen Abstich erhaltenen, langsam erkalteten Schlacke dadurch, dass die erstere (granulirte) nur sehr wenig freie Kieselsäure, dagegen eine ziemlich grosse Menge von durch 10- bis 5proc. Natronlauge aufschliessbarem Silicat enthält, während die letztere (nicht granulirte) eine ganz erhebliche Menge von freier Kieselsäure, dagegen äusserst wenig durch obige Lauge aufschliessbares Aluminiumsilicat enthält. Mit „freier Kieselsäure“ ist hier der Kürze wegen eine solche bezeichnet, welche schon durch Natriumcarbonat aufgelöst wird, also entweder wirklich frei oder in ganz besonders loser chemischer Bindung vorhanden ist.

Königshofer Schlackencement bespricht A. Birk (Techn. Bl. 1899, Heft 3). Chemische Analysen der granulirten Hochofenschlacke der Carl-Emil-Hütte in Königshof ergaben im Mittel

SiO_2	26,29 Proc.
CaO	49,16
Al_2O_3	18,71
MgO	2,45
FeO	1,80
MnO	0,24

Im Allgemeinen liegen die auftretenden Abweichungen der drei wichtigsten Bestandtheile zwischen folgenden Grenzen:

SiO_2	24 bis 27 Proc.
CaO	49 „ 54
Al_2O_3	15 „ 19

Der Schlackensand wird, nachdem er ausgewählt ist, zunächst scharf getrocknet und sodann gemahlen. Diese Zerkleinerung des Sandes wird so lange durchgeführt, bis auf einem Sieb von 900 Maschen für 1 qc gar kein Rückstand und auf einem Sieb von 5000 Maschen für 1 qc ein Rückstand von höchstens 15 Proc. verbleibt. Die Feinheit der Mahlung der Schlacke ist von ganz bedeutendem Einflusse auf die Anfangsenergie, die Beschleunigung des Abbindeprocesses und die Bindekraft des Cements. Ein Schlackensand ergab bei einer Verfeinerung

von 0,0 Proc. Rückstand am 900 Sieb
und 38,0 „ „ „ 5000 „

in der Mischung 100 Schlackensand zu 20 Kalk als Normenmörtel 1 : 3, bei Wasserlagerung nach 28 Tagen 5,7 k/qc Zugfestigkeit und unter sonst gleichen Umständen bei einer Verfeinerung

von 0,0 Rückstand am 900 Sieb
und 9,7 „ „ 5000 „

nach 28 Tagen 25,8 k/qc Zugfestigkeit. Der gebrannte Kalk ergab bei einem Rückstand von 10,762 Proc. und einem Glühverlust von 0,619 Proc. folgende Analyse:

SiO_2	12,421 Proc.
Fe_2O_3	0,883
Al_2O_3	2,620
CaO	81,546
MgO	1,751
Na_2O	0,211
MnO	Spur.
CO_2	0,194
H_2O	0,425

CaO	81,546 Proc.
CO_2	0,194
	81,740 Proc.

Nach erfolgter Zerkleinerung der grösseren Stücke wird der Kalk trocken gelöscht und in besonderen Vorrathsräumen so lange gelagert, bis er zu einem überaus feinen Pulver zerfallen ist, das man übrigens einer nochmaligen Reinigung behufs Entfernung aller etwas gröberen Theilchen unterwirft. Die Mischung wird selbstthätig im bestimmten Verhältniss der beiden Cementbestandtheile bewirkt. Das gemengte Material gelangt in Mühlen, die neben einer Weiterzerkleinerung und weitestgehenden innigen Mischung noch einen Ausgleich der Kernunterschiede der Schlacke und des Kalkhydrats herbeiführen. Die Zusammensetzung des Königshofer Schlackencements ist:

Kieselsäure	20,81 Proc.
Schwefelsäureanhydrit	0,91
Thonerde	10,50
Eisenoxyd	1,90
Manganoxydul	0,40
Kalk	55,90
Magnesia	1,41
Schwefel aus Sulfid	0,58
Glühverlust	3,50

Verfahren zur Verbesserung von hydraulischen Mörteln, welche aus Portlandcement und verbindungsfähige Kieselsäure enthaltenden Stoffen (Trass, Hochofenschlacke u. dgl.) im Verhältniss von mindestens 50 Proc. Portlandcement (nach Gewichtstheilen) mit Zusatz von Sand und anderen Zuschlagmitteln (Kies und dgl.) hergestellt werden, von F. Schwarz (D. R. P. Nr. 109 463) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Luftkalk in etwa solcher Menge zusetzt, wie zur chemischen Bindung der zugemischten Kieselsäure nothwendig ist.

Puzzolane. Versuche von R. Feret (Baumaterialienk. 1900) zeigten, dass in gewissen Fällen die Qualität des Mörtels durch ein feines Mahlen der Puzzolane verbessert wird. Dies ist namentlich dort der Fall, wo man über einen guten, körnigen Sand verfügt. Die Mörtel ausgepulverter Puzzolane dürften bedeutend billiger sein als die anderen, besonders dort, wo Puzzolane erheblich billiger ist als der Sand. Es scheint demnach, dass in der Praxis die eine oder die andere der Methoden, je nach den örtlichen Verhältnissen, vorgezogen werden dürfte, aber dass in den meisten Fällen der Vorzug auf Seiten derjenigen Methode sein wird, die die feingepulverte Puzzolane zu verarbeiten räth. Ueberdies gibt sie dem Mörtel eine gleichmässigere Beschaffenheit, als die Verwendung des körnigen Materials, welches entsprechend den verschiedenen

Steinbrüchen grosse Verschiedenheiten in den körnigen Bestandtheilen und in der chemischen Zusammensetzung der Körner aufweisen dürfte. (Vgl. Thonzg. 1900, 102.)

Asbestfiltergewebe wird nach Kuffler & Cp. (D. R. P. Nr. 115 828) mit einer dünnen Schicht von unlöslichen, feuerfesten und porösen Stoffen, wie Speckstein, Kieselguhr, Spodium und dgl., überzogen. Die dauerhafte Vereinigung der Stoffe mit dem Gewebe geschieht mit Hilfe von aus Kieselfluormetallen, welche in Wasser oder verdünnten Säuren löslich sind, durch Erhitzen erzeugten unlöslichen Verbindungen (Fluoriden). Hierbei ist es von Bedeutung, dass die Bildung dieser unlöslichen und gleichsam als Kitt wirkenden Verbindungen unmittelbar auf dem Gewebe selbst vorgenommen wird. Dies geschieht in der Weise, dass man dieselben mit einer Lösung von Kieselfluormetallen in Wasser oder verdünnten Säuren, welche die Eigenschaft haben, nach Verdampfen des Lösungsmittels, sowie nach erfolgtem Erhitzen des Rückstandes unlösliche Verbindungen (Fluoride) zurückzulassen, zu einem gleichmässigen, dicken Brei vermischt und letzteren in dünner Schicht auf das Gewebe aufträgt. Das bestrichene Gewebe wird dann, sobald es lufttrocken geworden, einer starken Hitze ausgesetzt.

Zum Widerstandsfähigmachen bituminöser Massen nach O. Pötzsch (D. R. P. Nr. 107 947) werden Bitumen, bitumenhaltige Massen oder Körper (Asphaltbeläge, Asphaltplatten) oder deren Surrogate dadurch gegen Wärme, Kälte und Abnutzung vortheilhaft widerstandsfähig gemacht, dass denselben zerkleinerte rohe, gekochte, gedämpfte oder geglühte Knochen beigemengt werden. Die Knochentheilchen besitzen eine dem Asphalt mehr gleichende Härte, als die üblichen Beimengungen von Sand und Kies, und in Folge der eigenartigen Structur der Knochensubstanz dringt Asphalt in dieselbe ein und befördert so die Zähigkeit der Masse.

IV. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

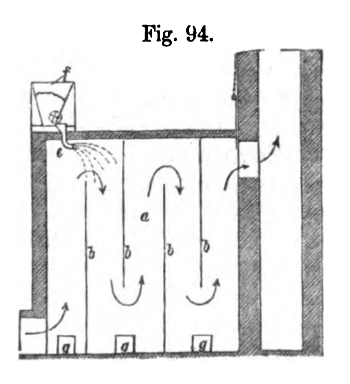
Schwefligsäure, Schwefelsäure.

Schwefelgewinnung in Sicilien bespricht A. Frank (Z. angew. 1900, 843), — Machalske (Eng. Min. 70, 216) die Schwefelfelder Russlands.

Apparat zur Herstellung von Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffwasser beschreibt Cl. Winkler (Ber. deutsch. 1900, 1040).

Entsäuern der Rauchgase. Nach H. Spitta (D. R. P. Nr. 110 388) erfolgt die Entsäuerung auf trocknem Wege, indem trocknes Mehl von gebranntem Kalk in die Rauchgase eingestreut wird; dadurch soll nicht nur die schweflige Säure, sondern auch der Wasserdampf aus den Rauchgasen aufgesaugt werden. Zu diesem Zweck lässt man den Rauch die mit einem bekannten Staubfänger *b* (Fig. 94) versehene Kammer *a* durchstreichen. An der Decke von *a* ist bei *e* eine (oder mehrere) Einstreuöffnung angebracht, durch die mittels beliebiger Vorrichtungen *f* der Kalkstaub eingestreut wird. Der entstandene schwefligsaure Kalk wird durch die Reinigungsthüren *g* aus der Kammer *a* entfernt.

Fig. 94.



Die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid verspricht für das neue Jahrhundert das alte Bleikammerverfahren zu ersetzen; die wichtigsten bez. Patentschriften sollen daher unverkürzt mitgetheilt werden.

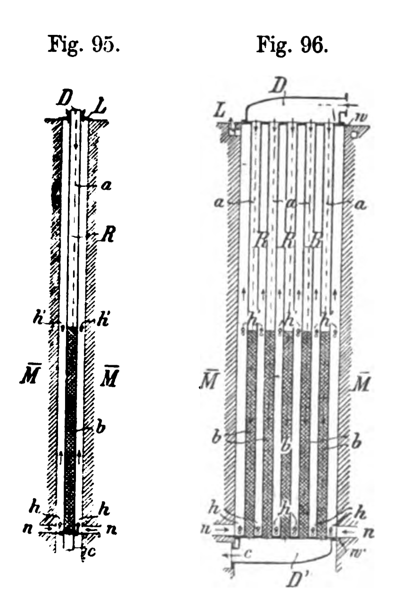
Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. Nr. 113 932 vom 3. Juni 1898). Bei der Vereinigung von schwefliger Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid wird bekanntlich eine grosse Wärmemenge frei, die von Hess (Poggend. Ann. 56, 471 [1842])

und Thomsen (das. 150, 32 [1873]) genau gemessen worden ist, nämlich $SO_2 + O = SO_3 + 32,2$ Cal. Da nun die Reaction zwischen SO_2 und O sich erst bei höherer Temperatur vollzieht, so ist es nothwendig, die Gase oder das Gasgemisch vorzuheizen, bevor sie unter dem Einflusse von Contactsubstanzen sich mit einander verbinden können. Zu dieser den Gasen schon vor Eintritt in die Reaction zugeführten Wärme kommt demnach noch die Verbindungswärme hinzu, und hierdurch kann ihre Temperatur je nach ihrem Gehalt an schwefliger Säure ganz enorm, bis zu heller Glut, gesteigert werden. — Es wurde nun gefunden, dass diese Anhäufung von Wärme bei der praktischen Ausführung der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid sehr schädlich wirkt. — Die auftretenden Schädigungen sind mannigfacher Art. Die eisernen Apparate werden vorzeitig durch Oxydation zerstört, die Wirkung der Contactsubstanz wird abgeschwächt, die Leistungsfähigkeit der Apparate wird vermindert, und vor allen Dingen der Verlauf der Reaction, der möglichst quantitativ sein sollte, wird beeinträchtigt. — Der ungünstige Verlauf der Reaction erklärt sich durch die gemachte Beobachtung, dass eine theilweise Rückzersetzung von SO_3 in SO_2 und O schon bei Temperaturen erfolgt, die die günstigsten Bildungstemperaturen nur wenig übersteigen, während zugleich die Vereinigung von SO_2 und O in den ersten Theilen der Contactmasse sich sehr viel rascher vollzieht als in den darauffolgenden und daher der ganze Apparat von Anfang an überhitzt wird. — Die Umkehrung der Reaction nimmt um so grösseren Umfang an, je mehr der Contactapparat durch den besprochenen Wärmeüberschuss überhitzt wird, also je mehr Gas oder je concentrirteres Gas durch den Contactapparat strömt. In Folge dessen wird entweder eine weitgehende Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff überhaupt vermindert, oder es wird schon gebildetes Anhydrid rückwärts zersetzt. Daher verlässt die schweflige Säure den Apparat theilweise unverändert und kann höchstens noch durch anderweitige Vorkehrungen, z. B. Verarbeitung in einer Bleikammer, Darstellung von Bisulfit u. s. w., nutzbar gemacht werden. — Es wurde nun ein Verfahren gefunden, das die soeben beschriebenen Nachtheile vermeidet und darin besteht, dass der Contactmasse und den Contactapparaten der schädliche Wärmeüberschuss durch äussere Kühlung eigens und in regelbarer Form entzogen wird. Hierdurch erreicht man einen von der Menge und Concentration des zu verarbeitenden Gases in weiten Grenzen unabhängigen Temperaturzustand des Contactapparates, der die zur möglichst vollständigen Bildung von SO_3 günstigsten Temperaturen umfasst. In Folge dessen ist es möglich, die Ausbeute an Schwefelsäureanhydrid in ähnlicher Weise quantitativ zu gestalten, wie dies beim Kammerprocess der Fall ist, und es werden die Apparate und die Contactmasse durch den kälteren Verlauf der Reaction geschont und ihre Leistungsfähigkeit ausserordentlich erhöht. — Die Ausführung des Verfahrens kann mannigfach variirt werden und hängt besonders von der Concentration der zu verarbeitenden Gase ab. — Die Abkühlung des Contactapparates erzielt

man im Allgemeinen durch einen in seiner Stromstärke und seiner Temperatur regulirbaren Gasstrom, z. B. mit Luft oder mit den zu verarbeitenden Gasen selbst. Doch kann die Abkühlung auch auf eine andere Weise, z. B. in Flüssigkeitsbädern, insbesondere in Metallbädern, deren Temperatur regelbar ist, ausgeführt werden. — Bei Verwendung der zu verarbeitenden Gase selbst zur Kühlung des Contactapparates führt man den Gasstrom, dessen Gesammtstärke hiervon ganz unabhängig bleibt, ganz oder theilweise in einen das Contactrohr umgebenden Raum, in dem er der Contactmasse die überschüssige Wärme entzieht. Die aus dem Kühlraum austretenden Gase werden dann auf die für den günstigsten Verlauf der Reaction geeignete Temperatur gebracht, bevor sie in die Contactmasse eintreten; hierzu ist je nach der Concentration der Gase eventuell noch ihre besondere Abkühlung oder Heizung erforderlich. — Zu einer dauernden Benutzung der Apparate und der Vermeidung des Unwirksamwerdens der Contactmasse kann es erforderlich sein, die zu verarbeitenden Gase zuvor einer besonderen Reinigung zu unterwerfen, die sie nicht nur von staubförmigen Verunreinigungen, sondern auch von schädlichen gasförmigen Beimischungen, z. B. Arsen-, Phosphor- und Quecksilberverbindungen, befreit. — Im Folgenden seien nun das Verfahren und einige zu seiner Ausführung geeignete Apparate an einer Anzahl typischer Beispiele näher erläutert.

Beispiel I. In Fig. 95 stellt *M* eine Mauerung oder ein eisernes Rohr vor, in dem ein Rohr *R* angebracht ist. Das Rohr *R* zerfällt in zwei Theile *a* und *b*, die ganz verschiedene Functionen haben und in der Länge und dem Durchmesser verschieden sein können, auch kann einer der Theile durch eine Vielzahl engerer Rohre ersetzt werden. Der eine Theil *b* der Rohre *R* dient zur Aufnahme der Contactsubstanz, die durch die in das äussere Rohr bei *n* eintretende kalte Luft gekühlt wird. Der andere Theil *a* des inneren Rohres hat den Zweck, die von *D* aus zuströmenden schwefligsäurehaltigen Gase auf die zur Reaction erforderliche Temperatur zu bringen. — Bei Beginn des Verfahrens wird der ganze Apparat zuvor durch die Heizung *h* (z. B. eine Gasheizung) auf die zum Eintritt der Reaction erforderliche Temperatur gebracht, alsdann ist bei concentrirteren Gasen nach dem Eintritt der Reaction eine weitere Heizung überhaupt nicht mehr nöthig, weil die sich an der Contact-

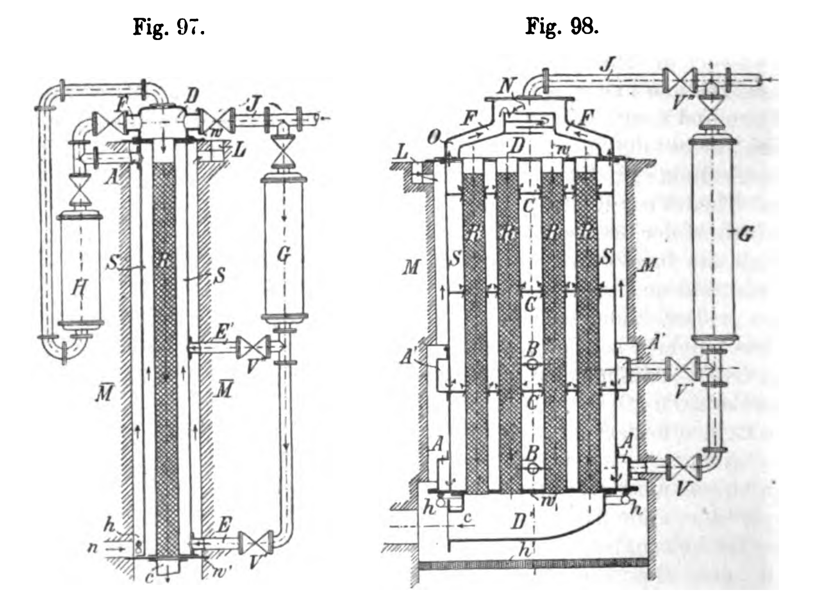
Fig. 95. Fig. 96.



masse erwärmende Luft genügend Wärme nach *a* überträgt, um ein Verschieben der Reactionszone oder ihr Auslöschen zu verhindern. Durch verstellbare Abzugsöffnungen *L* kann der Luftstrom so geregelt werden, dass die Contactmasse *b* die zur Reaction günstigste Temperatur erhält. Bei schwächeren Gasen wird die sich durch ihre abkühlende Wirkung erwärmende Luft noch durch eine Heizung *h'* höher erhitzt, so dass auch die im Theil *a* zuströmenden Gase eine höhere Temperatur erhalten. Bei noch schwächeren Gasen kann es nothwendig werden, die durch *n* zuströmende Luft ausserdem noch durch die Heizung *h* oder auf irgend eine andere Weise dauernd mehr oder weniger vorzuheizen. — Die aus dem Contactraume *b* austretenden, das Schwefelsäureanhydrid enthaltenden Gase verlassen durch das Rohr *c* den Contactapparat zur weiteren Verarbeitung. — In Fig. 96 ist ein Apparat mit einer Vielzahl Contactröhren *RR* dargestellt, die durch zwei Rohrwände *WW*¹ und die Deckel *DD'* mit einander in Verbindung stehen.

Beispiel II. In einer Mauerung *M* ist ein Rohr *S* angebracht, das zwischen zwei Rohrwänden *W* und *W*¹ ein Rohr *R* enthält (Fig. 97 und 99). Der Apparat wird zur Inbetriebsetzung durch irgend eine Feuerung, z. B. die mit *h* angedeutete, deren Heizgase durch die Kanäle *L* abziehen können, auf Reactionstemperatur gebracht. Alsdann lässt man

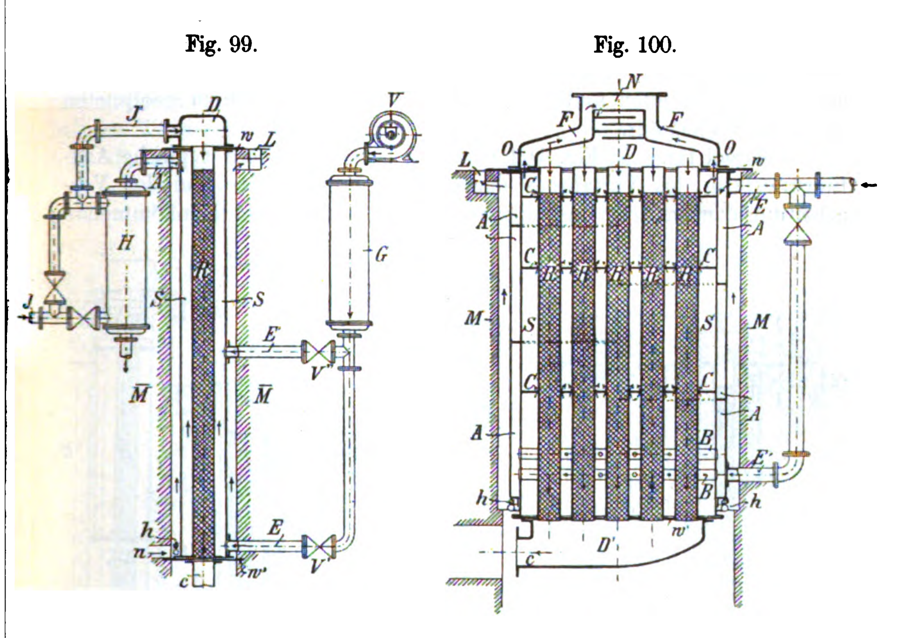
Fig. 97. Fig. 98.



durch die Oeffnungen *E* oder *E*¹ oder *E* und *E*¹ das zu verarbeitende Gas, dessen Temperatur noch in einem Heizapparate *G* geregelt werden kann, in den Raum des Rohres *S* eintreten, so dass es die Contactmasse in *R* abkühlt und nun entweder durch Oeffnung *A* und *F* nach *D* (Fig. 97)

oder auf dem Wege AH in den Mischraum D und in die Contactmasse des Rohres R strömt. Die fertigen Gase entweichen wieder durch c. In dem Apparate H kann die Temperatur des Gases noch vor Eintritt in D geregelt werden. — Auch diese Apparate können derart abgeändert werden, dass eine Vielzahl von Rohren R zu einem gemeinsamen Apparate verbunden werden. Praktisch ist z. B. die in der Zeichnung Fig. 98 gezeichnete Anwendungsform, die im Folgenden erläutert werden soll. — Es wurde nämlich gefunden, dass es bei grossen Apparaten, die viele Röhren enthalten, zweckmässig ist, den Gasstrom im Rohre S gehörig zu vertheilen. Es geschieht dies einmal durch die Gaskammern AA^1, die das zuströmende Gas im ganzen Umfange des Rohres S dem Apparate zuführen, sowie ferner durch die den Apparat diametral durchsetzenden Rohre BB^1, welche seitliche, der Länge der zugehörigen Kreissehnen entsprechend, verschieden grosse Löcher haben, aus denen das Gas auch

Fig. 99. Fig. 100.

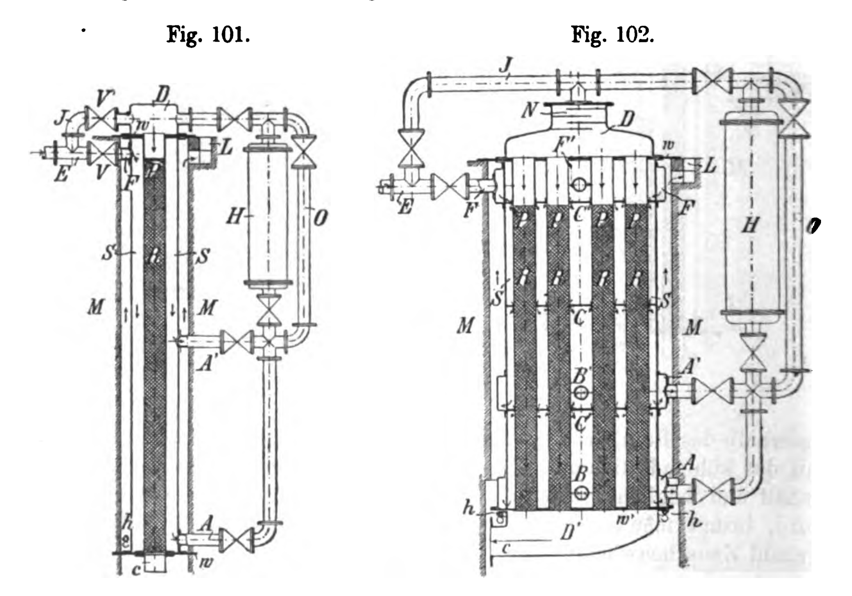


innerhalb des Rohrkörpers zu gleichmässiger Vertheilung gelangt. Damit das kühlende Gas auf seinem weiteren Wege die Stromrichtung beibehält und möglichst nahe an die zu kühlende Contactmasse herangeführt wird, bringt man ausserdem noch in nicht zu grossen Abständen eine Anzahl Zwischenwände C an, die den Raum in S derart abschliessen, dass den Gasen nahe an den Wandungen der Rohre R Spielraum zum Weiterströmen gelassen wird. Weiterhin ist es zweckmässig, die Gase vor ihrem Eintritt in die Contactmasse gehörig zu mischen, um ihre Temperatur auszugleichen. Hierzu dient z. B. der Mischapparat N, der

über dem Deckel *D* angebracht ist, so dass das aus *OF* und *J* nach *D* und *R* strömende Gas gehörig gemischt wird. Die Stromstärke und die Temperatur der kühlenden Gasströme wird zweckmässig nach den Angaben von Thermometern in den einzelnen Theilen der Apparate, besonders in *D* und *D'* geregelt, und zwar so, bis Gasanalysen des ein- und austretenden Gases das günstigste praktische Resultat ergeben. — Die Gasvertheilungskammern *A A'* können auch über die ganze Oberfläche des Rohres *S* ausgedehnt werden, wie dies in Fig. 100 gekennzeichnet ist, so dass die Strahlwärme des Apparates selbst zur Regelung der Temperatur der eintretenden Gase verwendet werden kann. — Auch kann an Stelle der zu verarbeitenden Gase Luft oder ein anderes Gas zur Kühlung verwendet werden, wenn man z. B. den kühlenden Gasstrom (Fig. 99) mittels eines Ventilators *V* durch *G* und *E E'* u. s. w. nach *S* strömen lässt, wobei der Gasstrom das Rohr *R* abkühlt und Rohr *S* bei *A* wieder verlässt, natürlich ohne alsdann nach *D* geleitet zu werden. — Es kann dabei die Wärme des bei *A* austretenden Luft-(Gas-)stromes selbstverständlich nutzbar gemacht werden, z. B. dadurch, dass man sie auf die zuströmenden und zu verarbeitenden Gase in einen geeigneten Apparat *H* überträgt.

Beispiel III. In Fig. 101 und 102 ist eine weitere typische Ausführungsform des Verfahrens dargestellt, die besonders bei der Verarbeitung concentrirter Gase angewendet wird. Der durch *E* ankommende

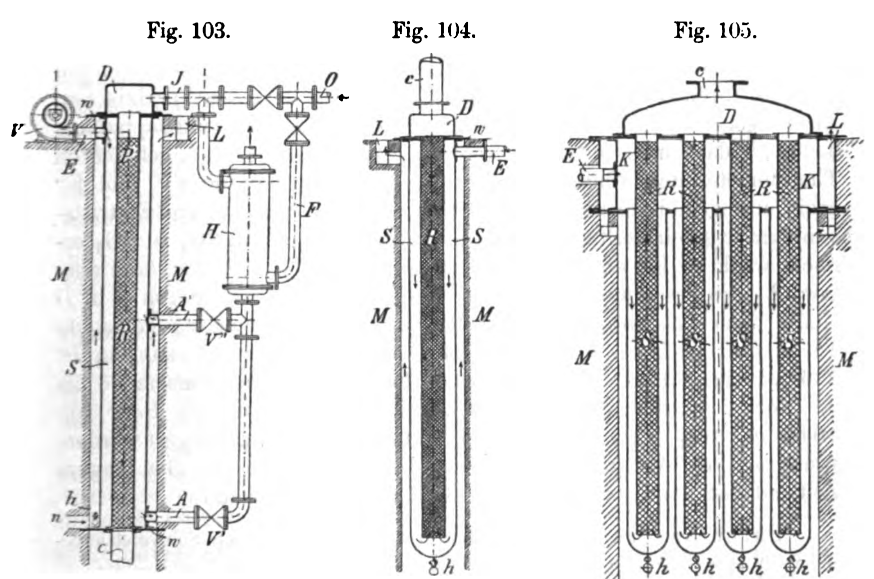
Fig. 101. Fig. 102.



Gasstrom wird durch *FF'* an den heissesten Theil *P* der in *R* befindlichen Contactmasse geführt. Es kommt somit das relativ kälteste Gas an die heisseste Stelle der Contactmasse und kühlt diese energisch ab.

Der kühlende Gasstrom kann durch *A* oder *A'* oder durch *A* und *A'*, sowie durch *B* oder *B'* oder *B* und *B'* den Kühlraum *S* wieder verlassen und kann entweder direct durch *O* nach *D* oder durch den Kühler *H* nach *D*, oder durch *O* und *H* nach *D* mit geregelter Temperatur geleitet werden. Auch kann zugleich ein Theil des zu verarbeitenden Gases direct durch *J* nach *D* geführt werden. — Die sonstigen Einrichtungen zur Vertheilung, Führung und Mischung des Gases sind ganz den im Beispiel II beschriebenen ähnlich gestaltet. Auch hier kann die Vertheilung der Gasströme nach Gasanalysen und Angabe von Thermometern geregelt werden. An Stelle der zu verarbeitenden Gase kann wiederum auch Luft oder ein anderes Gas zur Kühlung verwendet werden, was sich besonders bei sehr concentrirten Gasen empfiehlt, weil deren Volumen und Menge verhältnissmässig klein ist, so dass sie zur genügenden Kühlung nicht ausreichen könnten. Ein solcher Apparat ist in Fig. 103 gezeichnet. Der kühlende Luft-(Gas-)strom wird z. B. durch einen elektromotorisch angetriebenen Ventilator *V* an den heissesten Theil der Contactmasse *P* geblasen, durchströmt *S*, indem er die Contactmasse kühlt, und verlässt durch *A* oder *A'* u. s. w. den Apparat. Die in ihm enthaltene Wärme kann auf irgend eine Weise nutzbar gemacht werden, z. B. dadurch, dass man mit ihr in dem Heizapparat *H* die zu ver-

Fig. 103. Fig. 104. Fig. 105.



arbeitenden, durch *F* eingeführten Gase so weit vorwärmt, dass die Reactionszone in *P* nicht verschoben wird.

Beispiel IV. In einer Mauerung oder einem Rohre *M* (Fig. 104 und 105) sind in einer Rohrwand *W* ein oder viele Rohre *S S S* ange-

bracht, in die ein oder viele Rohre *RRR* hineinragen, die in einer Rohrwand *W* befestigt sind. Bei einer Vielzahl von Röhren (Fig. 105) sind die Rohre *S* und *R* durch einen kastenartigen Behälter *K* von einander getrennt, und es dient der Hohlraum des Kastens *K* zur Vertheilung für die zuströmenden Gase. Die Gase durchströmen den Raum zwischen den Röhren *R* und *S* und kühlen die in *R* befindliche Contactmasse ab. Sie können je nach der Concentration der Gase entweder noch durch Heizung *h* geheizt oder durch einen bei *L* regelbaren Luftstrom abgekühlt werden. Die fertigen Gase entweichen durch *D* und *c* aus dem Apparate. — Es empfehlen sich im Allgemeinen zur praktischen Ausführung die in den Zeichnungen angegebenen Dimensionen. Doch können die Durchmesser der Rohre und ihre Länge in weiten Grenzen variirt werden.

Beispiel V. In obigen Beispielen sind verschiedene Anwendungsformen des Verfahrens beschrieben, und soll nun noch an einem concreten Beispiele gezeigt werden, wie zu verfahren ist, um ein möglichst günstiges Resultat zu erzielen. — Man nimmt zu diesem Zwecke den praktischen Fall, dass ein technisches Gasgemisch von einem Gehalt von etwa 12 Volumen-Procenten schwefliger Säure und ungefähr gleichviel Volumen-Procenten Sauerstoff verarbeitet werden soll. Man heizt nun zunächst den Apparat mit Heizung *h'* (z. B. einer Gasheizung, Fig. 98) so lange an, bis ein Thermometer im oberen Deckel *D* etwa 300° anzeigt, und lässt nun den ganzen Gasstrom bei *A* in den Apparat eintreten. Durch fortdauernde Untersuchung der eintretenden und austretenden Gase auf ihren Gehalt an schwefliger Säure stellt man den praktischen Effect fest und regelt die Temperatur im Innern des Contactapparates dadurch, dass man unter Beobachtung der in *D* und *D'* angebrachten Thermometer den kühlenden Gasstrom durch die Ventile *VV'* und *V''* event. unter Zuhilfenahme des Vorheizers *G* in seiner Stärke und Eintrittstemperatur so einstellt, dass der günstigste Umsatz von SO_2 zu SO_3 erreicht wird. — Bei obigem Beispiel erreicht man dies dadurch, dass man etwa $^2/_3$ des gesammten Gasstromes bei *A* und $^1/_3$ direct durch *J* in *D* einführt, so dass die durch den Mischraum *N* gleichmässig gemachte Temperatur in *D* etwa 380° beträgt, während das Thermometer in *D'* 234° anzeigt. In diesem praktischen Falle beträgt der Umsatz 96 bis 98 Proc. des theoretisch möglichen, bei einer Leistung pro Rohr von 40 bis 50 k SO_3 in 24 Stunden, und kann auf 99 Proc. gesteigert werden, wenn man den Apparat nur theilweise belastet, so dass das Gas längere Zeit mit den Contactsubstanzen in Berührung bleiben kann.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid (bez. dieses enthaltenden Gasen) aus schwefliger Säure und Sauerstoff bez. Luft oder anderen schweflige Säure und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen unter Vermittelung der üblichen Contactsubstanzen, darin bestehend, dass die die Contactmasse enthaltenden Apparate, in welche das auf die zur Reaction erforderliche Temperatur erhitzte und event. von schädlichen Beimengungen gereinigte Gasgemisch eintritt, zur Entfernung der entstehenden überschüssigen, die Reaction beeinträchtigenden Wärme einer regulirbaren äusseren Kühlung unterworfen werden.

2. Ein zur Ausführung des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens geeigneter Apparat (Fig. 95), bestehend in einem Rohr *R*, dessen einer Theil *b* mit Contactmasse gefüllt ist und in dessen anderen Theil *a* die Reactionsgase eingeführt und dabei zugleich vorgewärmt werden, während die Kühlung des Theiles *b* durch Luft bewirkt wird, die in regulirbarer Menge in ein zweites, jenes umgebendes Rohr *M* einströmt und deren Temperatur nach Bedarf durch eine besondere Heizung geregelt werden kann, während zugleich eine event. noch erwünschte Ergänzungserhitzung des Theiles *a* durch die Heizung *h'* bewirkt wird.

3. Ein zur Ausführung des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens (Fig. 97 und 99) geeigneter Apparat, bestehend in einem die Contactmasse enthaltenden Rohre *R*, einem *R* umgebenden und durch Rohrwände *W W'* von ihm getrennten Rohre *S* und einem *S* umgebenden und von diesem getrennten Rohre oder einer Mauerung *M*, sowie einer Einrichtung zur regulirbaren Kühlung des Rohres *R*, darin bestehend, dass man Luft oder ein anderes Gas (Fig. 99) oder das zu verarbeitende Gas selbst (Fig. 97) oder einen Theil desselben durch Ventile *V' V''* in regulirbarer Stromstärke und durch die Heizung *G* und die im Mantel *M* befindliche Heizung *h* regulirbarer Temperatur an einer oder verschiedenen Stellen *E E'* des Rohres *S* eintreten und bei *A* dieses verlassen kann, so dass die Gase die im Rohr *R* enthaltene Contactmasse umströmen und abkühlen, wobei man bei Verwendung von Luft oder einem anderen Gase (Fig. 99) die von diesen aufgenommene Wärme durch einen Heizapparat *H* auf die zu verarbeitenden Gase übertragen kann, oder bei Verwendung der zu verarbeitenden Gase selbst (Fig. 97) zur Kühlung diese Gase von *A* aus entweder direct durch *A* und *F* nach dem Mischraum *D* und nach *R* strömen lässt, oder vorher noch ihre Temperatur durch eine Heizung oder Kühlung *H* regelt.

4. Ein zur Ausführung des unter 1. beanspruchten Verfahrens geeigneter Apparat, bestehend in den unter Anspruch 3 bezeichneten Rohren *R*, *S* und *M*, bei dem Luft oder anderes Gas (Fig. 101) oder (Fig. 103) das zu verarbeitende Gasgemisch selbst oder ein Theil desselben bei *P* an die heisseste Stelle von *R* in durch Ventil *V* (Fig. 103) event. *V* und *V'* (Fig. 101) regulirbarer Stromstärke geführt wird, das Rohr *R* umströmt und abkühlt, und an einer oder mehreren verschieden gelegenen Stellen *A A'* das Rohr *S* wieder verlässt, wobei man die von ihm aufgenommene Wärme nutzbar machen kann, indem man sie entweder bei Verwendung von Luft oder eines anderen Gases (Fig. 101) durch einen Heizapparat *H* auf die zu verarbeitenden Gase überträgt oder sonstwie ausnutzt, oder indem man bei Verwendung der zu verarbeitenden Gase selbst (Fig. 103) diesen die für ihre richtige Vorheizung überschüssige Wärme durch Kühler *H* entzieht und sie dann durch Mischraum *D* nach *R* führt.

5. Ein zur Ausführung des unter 1. beanspruchten Verfahrens geeigneter Apparat (Fig. 104), bestehend aus den Rohren *R*, *S* und *M* in der Anordnung, dass die in *S* bei *E* eintretenden Gase das Rohr *R* abkühlen, wobei ihre Temperatur erforderlichenfalls vor dem Eintritt in *R* durch eine im Mantel *M* befindliche Heizung *h* erhöht oder durch einen diesen Mantel passirenden regulirbaren Luft- oder Gasstrom erniedrigt wird.

6. Eine Abänderung (Fig. 96) des durch Anspruch 2 geschützten Apparates, darin bestehend, dass man eine Vielzahl von Rohren *R* sammt den zugehörigen Heizungen in einem gemeinsamen Mantel *M* mittels zweier gemeinsamer Rohrwände *W W'* und gemeinsamer Deckel *D* und *D'* mit einander vereinigt.

7. Eine Abänderung (Fig. 98) des durch Anspruch 3 geschützten Apparates, darin bestehend, dass man eine Vielzahl von Rohren *R* in einem gemeinsamen Rohre *S* und einem gemeinsamen Mantel *M* mittels gemeinsamer Rohrwände *W W'* und Deckel *D D'* mit einander vereinigt und dabei zweckmässig für eine gleichmässige Vertheilung der zuströmenden Gase im Rohr *S* dadurch sorgt, dass man

a) die Gase in die das Rohr *S* umgebenden Gaskammern *A A'* einführt, die mit dem Innern des Rohres *S* durch eine Vielzahl von im Umfang angeordneten Einströmungsöffnungen und ausserdem durch ein oder mehrere

das Rohr *S* diametral durchsetzende, seitlich entsprechend durchlochte Rohre *B* in Verbindung stehen;

b) zwischen den Rohren *R* im Innern des Rohres *S* Zwischenwände *C* anbringt, welche den freien Querschnitt des Rohres *S* beschränken und durch deren zweckmässig in der Nähe der Rohre *R* angebrachte Durchlässe das Gas gezwungen wird, sich im Rohrkörper *S* gleichmässig zu vertheilen und nahe an den zu kühlenden Rohren *R* vorbeizubewegen;

c) im Mischraum *D* geeignete Mischvorrichtungen anbringt zur Erzielung einer gleichmässigen Temperatur der Gase vor deren Eintritt in die Contactmasse;

d) die Gaskammer *A* über die ganze Oberfläche des Rohres *S* (Fig. 100) ausdehnt, so dass dessen Strahlwärme mit zur Regelung der Temperatur der zuströmenden Gase verwendet werden kann.

8. Eine Abänderung des durch Anspruch 4 geschützten Apparates (Fig. 102), darin bestehend, dass man in den Rohren *S* und *M* eine Vielzahl von Rohren *R*, in zwei Rohrwände *W* und *W'* gasdicht vereinigt, anbringt und die Zuführung der kühlenden Gase durch eine Kammer *F*, ihre Abströmung durch die Sammelkammer *A A'* u. s. w. bewirkt, sowie eine geregelte Umströmung der Rohre *R* und die Sicherung einer gleichmässigen Temperatur vor dem Eintritt in dieselben in der in Anspruch 7 beschriebenen Weise herbeiführt.

9. Eine Abänderung des durch Anspruch 5 geschützten Apparates (Fig. 105), darin bestehend, dass man in einem gemeinsamen Rohre *M* eine Vielzahl von die Rohre *R* enthaltenden Rohren *S* sammt den zugehörigen Heizungen *h* anbringt und die Rohre *S* durch eine gemeinsame Kammer *K*, sowie die Rohre *R* durch einen gemeinsamen Deckel *D* verbindet.

Verfahren derselben Badischen Fabrik (D. R. P. Nr. 113933 v. 22. Juli 1898) zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus SO_2 und O nach dem sogen. Contactverfahren wird nach den vorhandenen Literaturangaben (vgl. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie, 2. Auflage, I., S. 789, Abs. 4) sehr bedeutend erleichtert, wenn beide Gase oder doch wenigstens eines derselben in reinem Zustande vorhanden sind, wenn also reines Schwefeldioxyd verwendet wird, frei von allen fremden Gasen (d. i. insbesondere von Stickstoff, überschüssigem Sauerstoff oder überschüssiger schwefliger Säure (vgl. a. a. O. S. 262), sowie es z. B. durch das Verfahren von Schröder und Hänisch erhalten werden kann, und wenn dieses mit der erforderlichen Menge reinen Sauerstoffs (vgl. a. a. O. S. 790, Abs. 3) oder Luft (a. a. O. Abs. 2) in Contactapparate geleitet wird. Diese Angaben stehen in Uebereinstimmung mit den gleichfalls in der Literatur (vgl. Lunge a. a. O., S. 783, Abs. 3 und 4) enthaltenen Versuchen über die Wirksamkeit von Contactsubstanzen auf Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff beim Vorhandensein anderer, als Verdünnungsmittel wirkender indifferenter Gase. Nach diesen Versuchen vermindert sich die Wirkung des platinirten Asbestes und vermuthlich auch diejenige aller übrigen Contactsubstanzen in dem Maasse, in dem die Verdünnung der schwefligen Säure durch andere indifferente Gase zunimmt. — Mussten hiernach Versuche wenig aussichtsreich erscheinen, statt der oben besprochenen Gasgemische, welche theoretisch 66,67 bis 28,5 Volumprocent SO_2 enthalten, wesentlich schwächere Gasgemische zu verwenden, wie sie in den Kiesofenröstgasen vorliegen, so hat es doch an Bemühungen

und Vorschlägen hierzu keineswegs gefehlt. Soweit es sich dabei um die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid als solchem oder in Form rauchender Säure handelte, dürften seither schon von mehreren Seiten theilweise Erfolge erzielt worden sein. Sobald es sich aber um das Problem handelte, „den Bleikammerprocess durch einen vermeintlich einfacheren und billigeren" zu ersetzen behufs Darstellung gewöhnlicher Schwefelsäure, nahmen alle seitherigen Versuche ein ungünstiges Ende (vgl. a. a. O. S. 782, Abs. 1). Es lag dies einerseits an der „zu langsamen und unvollkommenen Reaction" in den Contactkammern, andererseits aber auch an deren zu schnellem Verderb sowohl in Bezug auf Material als Contactmasse. — In der Patentschrift 113 932 wurde nun ein Contactverfahren beschrieben, welches gestattet, die Ausbeuten an Schwefelsäureanhydrid in ähnlicher Weise quantitativ zu gestalten, wie dies beim Kammerprocess der Fall ist, unter weitgehender Schonung der Apparate und der Contactmasse. Es wurde dessen Verwendbarkeit für verdünnte Schwefligsäuregase in Beispiel 5 beschrieben und auch schon bemerkt, dass es zu einer dauernden Benutzung der Apparate und zur Vermeidung eines Unwirksamwerdens der Contactmasse erforderlich sein könne, die zu verarbeitenden Gase zuvor einer besonderen Reinigung zu unterwerfen, die sie nicht nur von staubförmigen Verunreinigungen, sondern auch von schädlichen gasförmigen Beimischungen, z. B. von Arsen-, Phosphor- und Quecksilberverbindungen, befreit; es sei dies besonders dann nothwendig, wenn die Röstgase von Schwefelkiesen und dgl. zur Anwendung kommen sollen. Denn bekanntlich enthalten die in der Natur vorkommenden Schwefelerze mancherlei Verunreinigungen, welche beim Abrösten entweder frei (bez. als Oxyde) oder in Verbindung mit anderen Beimengungen in staub-, nebel- oder gasförmigem Zustande in das Gasgemisch übertreten, welches das Schwefeldioxyd enthält. Ein Aehnliches gilt für technische Schwefligsäuregase anderen Ursprungs. — Man hat nun auch schon seither eine Vorreinigung der Röstgase vor ihrem Eintritt in die Contactapparate erstrebt. So hat man besonders im Fall des Verbrennens von Pyriten mit Sauerstoff unter Luftausschluss die so erhaltenen Röstgase von Flugstaub und Sublimaten durch das Passiren von Staubkammern zu befreien vorgeschlagen (vgl. die britische Patentschrift 3166/88). Diese Mittel genügen aber bei Weitem nicht zu einer derartigen Reinigung der Kiesgase, dass sie in einem auf die Darstellung gewöhnlicher Schwefelsäure gerichteten Contactverfahren mit Erfolg verwendet werden könnten. Dieser Zweck lässt sich überhaupt nicht auf dem für den Techniker naheliegendsten und anscheinend selbstverständlichen Wege einer solchen Vorbehandlung der Verbrennungsgase erreichen, durch welche den letzteren die für die spätere Verarbeitung im Contactapparate erforderliche Hitze und Trockenheit und das in ihnen bereits enthaltene Schwefelsäureanhydrid im Wesentlichen erhalten bleiben. — Auch ein Passiren der Gase durch einen mit 60gradiger Säure gespeisten Thurm, wie es in der Patentschrift 22 118 (vgl. Lunge's bereits angezogenes Handbuch, S. 788) zum Trocknen feuchter, zunächst

durch Kühlen vom meisten Wasser befreiter Kiesgase vorschreibt, ist zur Erreichung einer dauernden und unverminderten Thätigkeit der Contactapparate durchaus ungenügend, worauf noch zurückgekommen werden soll. — Die theils staub-, theils nebel-, theils gasförmigen Verunreinigungen dieser Gase bestehen hauptsächlich aus Eisen, Mangan, Kupfer, Nickel, Arsen, Antimon, Phosphor, Quecksilber[1]), Blei, Zink, Wismuth, Thallium, Selen u. s. w. bez. aus Verbindungen dieser Elemente, ferner Schwefelsäureanhydrid, das sich bei der Abröstung von Schwefelerzen und sogar von natürlichem Schwefel stets neben schwefliger Säure in kleineren Mengen bildet (s. auch Lunge, Bd. I, 1893, S. 290ff., S. 780) und dem daraus durch den Feuchtigkeitsgehalt der Verbrennungsluft und der Schwefelerze entstehenden Schwefelsäurehydrat. — Die schädliche Einwirkung aller dieser Verunreinigungen bei dem Contactverfahren äusserst sich nach genauen Untersuchungen in verschiedener Weise. Zunächst wirken die staubförmigen Beimengungen, wie Eisenoxyd und Quarzstaub, falls diese bis in die Contactmasse gelangen, auf letztere begreiflicherweise nachtheilig ein. Aber auch wenn man für deren möglichste Entfernung durch mechanische Mittel Sorge trägt, bleibt eine Reihe anderer nachtheiliger Einflüsse bestehen. Einerseits greift die, wie vorhin erwähnt, sich bildende starke Schwefelsäure die bleiernen und eisernen Theile der Apparate an unter gleichzeitiger Bildung von Arsenwasserstoff und bereitet zugleich Schwierigkeiten in den maschinellen, zur Fortbewegung dieser Gase dienenden Einrichtungen. Andererseits sind die vorhandenen Nebel von Schwefelsäurehydrat, die sich bei der Abkühlung überaus schwierig niederschlagen, und von etwa unverbranntem, sublimirtem Schwefel deswegen sehr schädlich, weil sie als Träger von staubförmigen Verunreinigungen und Sublimaten, zumal Arsenverbindungen dienen, welche in Folge dessen nur äusserst schwierig entfernt werden können und die chemische Wirkung der Contactmasse in höchst nachtheiliger Weise beeinflussen. — Insbesondere wurde die Anwesenheit von gas- und nebelförmigen Verbindungen des Arsens, Phosphors und Quecksilbers bez. des letzteren selbst als sehr schädlich erkannt, indem schon unverhältnissmässig kleine Quantitäten von ihnen im Stande sind, grosse Mengen des in der Contactmasse enthaltenen wirksamen Princips, des Platins, fast vollständig unwirksam zu machen. Es gilt dies zumal auch von Arsenwasserstoff, der sich den Gasen sehr leicht beimischt, wenn sie mit kühleren Metalltheilen der Apparate in Berührung kommen. Es ist daher unbedingt nothwendig, alle die genannten Verunreinigungen, nicht nur Staub jeglicher Art, sondern auch die Nebel von Schwefel, Schwefelsäure, Arsen- und Phosphorverbindungen, Quecksilber u. s. w. aus dem Gasgemisch vollständig zu entfernen, bevor daran gedacht werden kann, mit der gleichen Contactmasse einen dauernd nahezu quantitativen Umsatz von SO_2 in SO_3 zu erzielen. Diese vollkommene Befreiung der Röstgase von den genannten Verun-

1) Chemzg. 1886, 1039.

reinigungen hat sich aber als ausserordentlich schwierig erwiesen, und ein dazu dienendes Verfahren ist seither nicht bekannt. Hierin liegt eine der Hauptursachen, weshalb die directe Gewinnung von SO_3 aus den Röstgasen bisher das Kammerverfahren nicht verdrängen konnte. — Es ist nun gelungen, ein dieses Ziel erreichendes eigenartiges chemisches und mechanisches Reinigungsverfahren aufzufinden, durch welches alle vorbesprochenen Schädlichkeiten beseitigt werden, und welches in Verbindung mit dem Contactverfahren ein neues Schwefelsäureverfahren darstellt, das dem des alten Kammerprocesses für schwache Säuren mindestens gleichwerthig, für starke jedoch weitaus überlegen ist. — Dieses Reinigungsverfahren besteht in seinen Hauptzügen darin, dass man die heissen Gase unter Vermeidung der Bildung von Arsenwasserstoff abkühlt und einem besonders intensiven Waschprocess bis zu der durch besondere Endreactionen zu controlirenden völligen Entfernung der genannten staub-, nebel- und gasförmigen, schädlichen Stoffe unterwirft. Diese intensive Waschung kann dadurch erfolgen, dass man an Stelle des Kaminzugs Maschinenkraft zur zwangsläufigen Bewegung des Gase verwendet und sie entweder zwingt, eine Reihe von Flüssigkeitswiderständen zu überwinden, oder dadurch, dass man gleichfalls mittels Maschinenkraft die Waschflüssigkeit in heftige Bewegung setzt und die Gase darüber leitet. — Die zweckmässigste Ausführungsform des vorliegenden Reinigungsverfahrens besteht in der Reinigung der Gase durch Durchmischen, Behandeln mit Wasserdampf, Kühlen in vorbesprochener Weise und intensives Waschen mit Wasser oder Schwefelsäure bis zur erwähnten Endreaction. Vor der Einführung der Gase in den Contactapparat werden sie dann, wenn erforderlich, wieder getrocknet und vorgeheizt. — Die Ausführung des Verfahrens ist z. B. folgende: Die erste Bedingung für die sichere Waschbarkeit der Röstgase besteht besonders bei grösseren Einrichtungen in der Erzielung einer vollkommenen Verbrennung des Schwefels oder anderer verbrennbarer Substanzen, weil sich diese, zumal sublimirter Schwefel, wie gefunden wurde, sonst nur ausserordentlich schwierig niederschlagen lassen und als Träger von Unreinigkeiten für den Process sehr gefährlich werden können. — Es wurde nun gefunden, dass der Schwefel mit Sicherheit verbrannt wird, wenn man die Röstgase noch bei ihrer Verbrennungstemperatur gehörig mischt. Die Anbringung bisher üblicher Staubkammern genügt hierzu allein meist nicht, namentlich nicht bei grossen Oefen, die z. B. täglich mehr als 5000 bis 10 000 k Kies abzurösten erlauben. — Man kann die Mischung und unvollkommene Verbrennung durch mechanische Mittel erreichen, und es geschieht dies am einfachsten durch einen Gasstrom, der in die heisse Mischkammer hineingeblasen wird. Ein solcher Gasstrom kann aus Luft oder aus den Röstgasen selbst bestehen; am zweckmässigsten ist es aber, sich hierzu eines Wasserdampfstromes zu bedienen, weil dieser in einem späteren Verlaufe der Vorbehandlung der Gase noch andere wichtige und gleich zu erwähnende Wirkungen auszuüben hat. — Es wurde nämlich weiterhin gefunden, dass es für die sichere und leichte Waschbarkeit der Röst-

gase, insbesondere von stark arsenhaltigen Kiesen, nützlich ist, die Gase nicht plötzlich abzukühlen, etwa durch plötzliches Untertauchen unter Wasser, sondern dass dies allmählich zu erfolgen hat. Die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung scheint in einer verschiedenartigen Beschaffenheit der stets vorhandenen Nebel von Schwefelsäureanhydrid oder -hydrat bei den verschiedenen Temperaturen zu liegen. Zu diesem Zwecke müssen die Gase in geeigneten Kühlapparaten allmählich abgekühlt werden. Da nun aber alle Röstgase Schwefelsäure in Dampfform enthalten, die sich bei der Abkühlung der Röstgase condensirt, so wird das Metall der Kühlapparate, das der Natur der Sache gemäss gewöhnlich Blei oder Eisen ist, von der heissen und concentrirten Schwefelsäure stark angegriffen, und die Apparate werden hierdurch bald zerstört. — Aber nicht allein eine verminderte Haltbarkeit der Apparate hat die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure im Gefolge, sondern noch zwei weitere, fast noch schwerer wiegende Nachtheile, die die praktische Ausführbarkeit des Contactprocesses geradezu in Frage stellen können. Der erste dieser Nachtheile besteht in der Eigenschaft der concentrirten Schwefelsäure, mit Arsenik und anderen Verunreinigungen der Röstgase harte, compacte Krusten zu bilden, die sich an den Kühlerwänden wie Kesselstein absetzen und in kurzer Zeit den ganzen Kühlerquerschnitt verstopfen. Auch Thürme, die ähnlich den Gloverthürmen des Kammerprocesses zur Kühlung angewendet werden, verstopfen sich in kurzer Zeit, gleichgültig, ob sie mit Wasser oder mit Schwefelsäure berieselt werden. Der Grund, warum sich die Gloverthürme beim Kammerprocess nicht so häufig verstopfen, liegt, wie gefunden wurde, allein an dem Gehalt der Gloverrieselsäure an Salpetersäure und Nitrose, die die harten Verbindungen lösen. Die Salpetersäure fehlt nun aber beim Contactverfahren, sie soll ja gerade erspart werden. — Der zweite, noch schlimmere Nachtheil besteht darin, dass durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Metalltheile der Apparate (Blei, Eisen u. s. w.) sich flüchtige Wasserstoffverbindungen der verunreinigenden Elemente, z. B. Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, bilden, die nur ausserordentlich schwierig erkannt und wieder entfernt werden können. Die Menge derselben ist zwar gering, aber genügend, um beim Hineingelangen in die Contactmasse diese langsam, aber sicher unwirksam zu machen. — Alle diese genannten Uebelstände werden nun sofort behoben, sobald man in die Röstgase so viel Wasserdampf einbläst, dass sich beim Abkühlen verdünnte Schwefelsäure, z. B. solche von 10 bis 40° B. bilden kann. Die harten Krusten entstehen hierbei nicht mehr, sondern werden in einen leicht entfernbaren Schlamm verwandelt, und die verdünnte Schwefelsäure greift nun, so lange sie noch dampfförmig ist, die eisernen und nach weiterer Abkühlung die hierfür aus Blei herzustellenden Kühler nicht mehr derart an, dass dadurch schädliche Wasserstoffverbindungen entstehen können. — Nachdem die Röstgase in der beschriebenen Weise vorbehandelt und abgekühlt worden sind, werden sie zu ihrer endgültigen und vollkommenen Reinigung von allen schäd-

lichen Beimengungen einem Waschprocesse, wie vorbesprochen, so lange unterworfen, bis optische und chemische Untersuchungen ihre genügende Reinheit von schädlichen Beimengungen ergeben. — Zur fortlaufenden Feststellung dieses Resultats dient besonders eine optische Prüfung, die darin besteht, dass man eine einige Meter lange Gasschicht an dem einen Ende beleuchtet, während man an dem anderen Ende durch die ganze Gasschicht nach dem Lichte hinsieht, wobei sich dem Auge keine staubige oder neblige Beimengung mehr zeigen darf, sondern klare Durchsicht erreicht sein muss. Wenn die optische Prüfung der gereinigten Gase dauernd günstig ausgefallen ist, so kommt es nun noch darauf an, auf solche Verunreinigungen zu fahnden, die sich der optischen Probe entziehen, also auf gasförmige Verunreinigungen. Hierher gehören insbesondere Arsenwasserstoff, eventuell auch Phosphorwasserstoff und Quecksilberdämpfe. Um diese aufzufinden, wird z. B. in der Weise verfahren, dass man während einer sehr langen Dauer, z. B. 24 Stunden, einen Theilstrom des gereinigten Gases durch eine Waschflasche mit destillirtem Wasser leitet und dieses Wasser alsdann nach bekannten chemischen Methoden (z. B. Marsh'sche Arsenprobe) untersucht. Irgendwie grössere Spuren jener Körper sind dem Contactprocess auf die Dauer schädlich, die Wirksamkeit der Contactmasse vermindert sich sicher, wenn nicht plötzlich, so doch allmählich. — Dagegen behält die Contactmasse ihre Wirksamkeit auf unbegrenzte Zeit, wenn die soeben beschriebenen Bedingungen genau erfüllt sind. Es braucht hiernach die Grösse der wirthschaftlichen Bedeutung vorliegender Erfindung für das Contactverfahren wohl kaum noch besonders hervorgehoben zu werden. — Die Waschung selbst geschieht am besten in einem System hinter einander aufgestellter Waschflaschen oder Waschapparate unter Zuhülfenahme von Maschinenkraft zur Bewegung der Gase und der Waschflüssigkeit. Die letztere besteht vorzugsweise aus Wasser, welches dabei bald in verdünnte Schwefelsäure übergeht; man kann aber auch von vornherein verdünnte Schwefelsäure vorlegen. Der Gebrauch concentrirter Schwefelsäure als Waschflüssigkeit ist nicht ausgeschlossen, doch wird letztere für weniger zweckmässig betrachtet, da ihre Bewegung in den Waschapparaten grösseren mechanischen Kraftaufwand erfordert und die Waschapparate sehr bald incrustirt werden. Die Waschapparate können sowohl nach dem Princip der gewöhnlichen Waschflaschen construirt sein, so dass das Gas in ihnen Flüssigkeitswiderstände zu überwinden hat und mit der dadurch lebhaft bewegten Flüssigkeit in innige Berührung bez. Mischung geräth, als auch in der Weise, dass diese Durchmischung mit den Gasen durch energische Bewegung der Waschflüssigkeit auf maschinellem Wege bewirkt wird. — Vollkommen ungenügend für die erforderliche Waschung ist, wie bereits erwähnt, die Verwendung von mit Schwefelsäure beschickten Rieselthürmen. Die zur völligen Reinigung der Gase erforderliche innige Durchmischung der letzteren mit der Waschflüssigkeit ist in solchen Rieselthürmen, die ohne Ueberwindung von Flüssigkeitswiderständen

durch maschinelle Kraft arbeiten, nicht zu erreichen. — In dem Kühler und den Waschapparaten schlagen sich alle Schwefelsäure, sowie sonstigen Sublimate und Flugstaubbestandtheile nieder. Die in den Kühlern und den Waschapparaten erhaltenen Flüssigkeiten fängt man in verbleiten Kästen auf und lässt sie absitzen. Alsdann trennt man die über den Sedimenten stehende Schwefelsäure, die als verdünnte Schwefelsäure verwendet oder mittels des beim Contactprocess entstehenden Schwefelsäureanhydrids in concentrirte Schwefelsäure verwandelt werden kann. In den Sedimenten sind nun alle in der Hitze flüchtigen Röstproducte und durch den Gasstrom mitgerissenen festen Bestandtheile der Schwefelerze oder des Schwefels enthalten, wie Arsenik, Quecksilber, Selen, Thallium u. s. w., und auch diese können in nutzbringender bekannter Weise verwerthet werden. — Nachdem auf die beschriebene Weise eine völlige Reinigung der Gase bewirkt ist, erübrigt es, letztere vor ihrer weiteren Verarbeitung sorgfältig zu trocknen, falls die Waschung mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure erfolgte und die Gase vor ihrer Weiterverarbeitung die Bewegungsmaschinen passiren sollen. — Das beschriebene Verfahren ist gleichfalls verwendbar zur Vorbehandlung und Reinigung beliebiger anderer, nicht durch Rösten gewonnener schwefligsaurer Gase, die schädliche Verunreinigungen der oben besprochenen Art enthalten.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus unreinen, technischen, schweflige Säure enthaltenden Gasgemischen, wie sie bei der Abröstung von Schwefelerzen oder beim Verbrennen von rohem Schwefel oder sonstwie entstehen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Contactverfahren combinirt mit einem vorausgehenden Reinigungsverfahren, welches darin besteht, dass man das heisse Gasgemisch abkühlt (zweckmässig durch Vorkühlung in Leitungen und Hauptkühlung in Kühlapparaten) und einem die innige Durchmischung mit der Waschflüssigkeit bewirkenden Waschprocess so lange unterwirft, bis die optische und chemische Untersuchung die völlige Entfernung von staub-, nebel- und gasförmigen schädlichen Stoffen, wie Schwefelsäure, Arsen, Phosphor, Quecksilber und deren Verbindungen ergibt.

2. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus unreinen Gasgemischen nach dem Contactverfahren wie in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst die heissen Gase mittels eines Gas- oder Dampfstromes gehörig mischt und dadurch etwaigen unverbrannten Schwefel vollkommen verbrennt, die in den heissen Gasen enthaltene Schwefelsäure durch Zuführung von Wasserdampf verdünnt und hierdurch die harten Verbindungen der Schwefelsäure mit den Unreinigkeiten in lockeren Schlamm verwandelt, sowie die Angreifbarkeit der Apparate und die Bildung von schädlichen Wasserstoffverbindungen verhindert, dann die Gase abkühlt und hierauf einem durch maschinelle Bewegung bewirkten Waschprocesse mit Wasser oder Schwefelsäure bis zum Eintritt der in Anspruch 1 genannten Endreaction unterwirft.

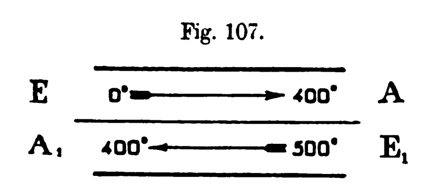
Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Zusatz Nr. 109483 v. 17. Mai 1898; vgl. J. 1899, 361): „Wir haben gefunden, dass man im Verfahren des Hauptpatentes, namentlich wenn man das erzeugte Schwefelsäureanhydrid demnächst zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure (sog. Oleum) verwenden will, mit Vortheil folgende Aenderung anbringen kann. Unmittelbar vor Eintritt der SO_2-

haltigen Gase in den Contactraum oder noch besser, sobald die Gase nach Bildung des SO_3 den Contactraum verlassen haben, wird Wasserdampf — am besten in überhitztem Zustande — in die Reactionsgase eingeblasen. Hierdurch können wir einmal nach Belieben die Temperatur des Gasgemisches steigern, indem wir die Temperatur des hinzugeleiteten überhitzten Wasserdampfes hochhalten, sodann ertheilen wir aber vor Allem dem Gasgemisch durch Hinzubringen des Dampfes eine sehr hohe Wärmecapacität, und zwar, worauf es uns hier besonders ankommt, auch für ein beträchtliches Temperaturintervall, das noch oberhalb des Condensationspunktes der Schwefelsäure liegt. Bei einer nicht genau bekannten, jedoch erheblich über diesem Condensationspunkte liegenden Temperatur beginnt nämlich die Vereinigung von SO_3 und H_2O, welch letztere beide bekanntlich bei hoher Temperatur praktisch völlig unverbunden neben einander bestehen können. Die bei der Verbindung von SO_3 und H_2O frei werdende Wärme wirkt der Abkühlung entgegen. Die Temperatur des heissen, aus dem Contactraum kommenden, SO_3 haltenden Gasstromes wird demnach bei Gegenwart von Wasserdampf nicht annähernd so tief erniedrigt werden bei gleicher Wärmeabgabe an den zuströmenden Gasstrom, als ohne Zugabe von Dampf; denn in dem Maasse, in dem seine Wärmeabgabe stattfindet, erfolgt auch der Zusammentritt von SO_3 und H_2O zu dampfförmiger H_2SO_4, und die dabei austretende Wärme verhindert den schnellen Temperaturfall. — Der Erfolg, der durch das Einblasen des überhitzten Wasserdampfes und durch die dadurch bewirkte, mit der Wärmeabgabe an den zuströmenden Gasstrom in verstärktem Maasse fortschreitende Bildung von H_2SO_4 bez. durch die dabei auftretende Wärme erzielt wird, ist der, dass die Temperaturdifferenz an der Berührungszone der beiden Gasströme eine sehr viel höhere ist, in Folge dessen zur Uebertragung derselben Wärmemenge in der gleichen Zeit ein sehr viel kleinerer Apparat genügt. — Zur Erklärung obiger Ausführungen geben wir die folgenden beiden Beispiele: Angenommen (s. Fig. 106), ein Gasstrom tritt mit 0° bei *E* in ein Uebertragungssystem ein und soll durch einen anderen entgegenströmenden bei *A* auf 400° erwärmt werden, so wird der zweite Gasstrom, falls er mit 500° bei E^1 eintritt, und vorausgesetzt, dass beide Gasströme dieselbe Wärmecapacität besitzen, mit einer Temperatur von 100° das Rohr bei A^1 verlassen. An den gegenüberliegenden Stellen haben die beiden Gasströme eine Temperaturdifferenz von 100°. Von der Grösse dieser Temperaturdifferenz hängt aber bekanntlich die Schnelligkeit der Uebertragung bez. die Grösse der zur Uebertragung derselben Wärmemenge nothwendigen Oberfläche ab. Je grösser die Temperaturdifferenz ist, um so geringer ist die zur Uebertragung ein und derselben Wärmemenge erforderliche Zeit bez. Berüh-

Fig. 106.

rungsfläche. — Lässt man nun in den wärmeabgebenden Gasstrom, wie in unserem Falle, überhitzten Wasserdampf von etwa 500° eintreten, so tritt Folgendes in Erscheinung: Es wird, sobald eine bestimmte Wärmemenge vom abströmenden Gasstrom auf den zuströmenden übertragen ist, die Reaction $H_2O + SO_3 = H_2SO_4$ eintreten, die frei werdende Wärme verhindert ein schnelles Sinken der Temperatur und der bei A^1 austretende Gasstrom wird, bei gleicher Wärmeabgabe wie im ersteren Falle, eine seiner Anfangstemperatur viel näher liegende Temperatur behalten. Der Vorgang wird sich angenähert, wie in Fig. 107 dargestellt, abspielen. — Die mittlere Temperaturdifferenz beträgt demnach in diesem Falle etwa 350° gegenüber 100° im ersteren Falle. — Hiernach ist bei gleicher Uebertragungsfläche in diesem Falle die Uebertragung derselben Wärmemenge auf die zuströmenden Gase eine nahezu dreimal raschere, als im ersteren Falle, woraus folgt, dass bei Anwendung des vorliegenden abgeänderten Verfahrens für dieselbe Leistung wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes die Uebertragungsfläche, mithin ein grosser Theil der Anlage auf nahezu ein Drittel reducirt werden kann.“

Fig. 107.



Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent 105 876 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid, darin bestehend, dass man zur rascheren Uebertragung der in den austretenden Schwefelsäureanhydrid-Gasen aufgespeicherten Wärme auf die in den Contact zuströmenden Gase ersteren Wasserdampf beimischt.

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach Verein chemischer Fabriken in Mannheim (D. R. P. Zusatz Nr. 108 445 v. 9. Dec. 1898). Dieser neue Röstofen zur Ausführung des Verfahrens Pat. 107 995 (J. 1899, 365) unterscheidet sich von den bisherigen 1. dadurch, dass ihm ein Lufttrockner vorgeschaltet ist; 2. dadurch, dass zum Zwecke der Abhaltung äusserer, nicht getrockneter Luft seine Arbeitsthüren luftdicht schliessbar sind, und sein äusseres Mauerwerk durch eiserne Platten gepanzert ist; 3. dadurch, dass an den eigentlichen Röstofen ein mit Contactmasse gefüllter Raum angeschlossen ist, den die Röstgase durchstreichen. In der Zeichnung ist der Ofen in zwei Ausführungsformen dargestellt, und zwar in beiden Fällen für die Benutzung von Kiesabbrand als Contactsubstanz. Die Röstgase werden in den Rösträumen $a^1 a^2 a^3 a^4$ (Fig. 108 u. 109) erzeugt. *b* stellt die abröstende Kiesschicht dar. Sämmtliche Verschlüsse der Arbeitsöffnungen werden durch Schrauben- und Bügelverschluss mit Asbestpappe gedichtet und gegen gehobelte Flächen angepresst. Der Verschluss ist durch *c* angedeutet. — Die zum Abrösten des Kieses nöthige Luft tritt bei $d^1 d^2$ in einen Trockenthurm $e^1 e^2$ und wird, nachdem sie den Thurm passirt hat, durch Rohrleitungen f^1 bis f^4 unter die Rosträume geleitet. Eine weitere Rohrleitung $f^5 f^6$ führt in den Raum unter

dem Umsetzungsschacht, um auch in diesen, wenn dies für nöthig befunden werden sollte, getrocknete Luft einleiten zu können. In ähnlicher Weise lässt sich auch eine vermehrte Luftzufuhr oberhalb der brennenden Kiesschicht bewerkstelligen. Die Röstgase aus a^1 bis a^4

Fig. 108.

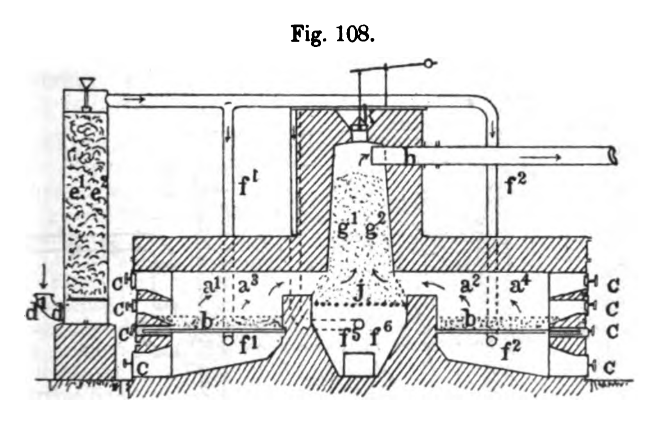
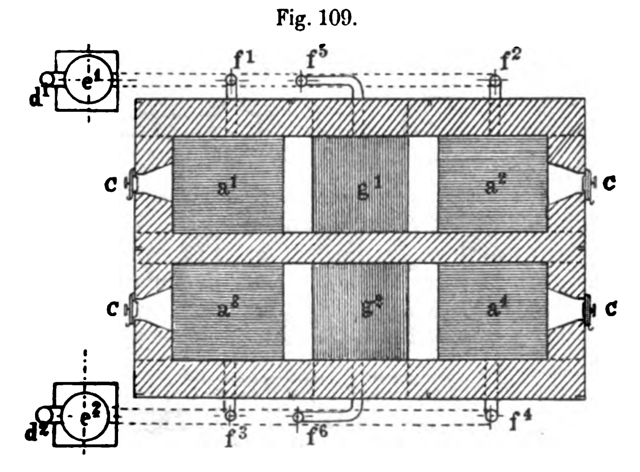


Fig. 109.



treten in den Schacht g^1 und g^2, der mit Kiesabbrand gefüllt ist und von der Hitze der Röstgase auf Rothgluth gehalten wird. Beim Durchstreichen dieses Raumes vollzieht sich die Umsetzung von schwefliger Säure in Schwefelsäureanhydrid. Die umgesetzten Röstgase werden durch Rohrleitung *h* nach der Condensationsanlage geführt, in der das gebildete Schwefelsäureanhydrid durch concentrirte Schwefelsäure aufgenommen wird. Der ganze Ofen ist mit Eisen gepanzert, damit der Zutritt der äusseren Luft durch das Mauerwerk verhindert wird. Durch die Einlassvorrichtung *k* wird frische Contactsubstanz zugeführt, durch den Drehrost *j* wird die abgenutzte entfernt. — Man

kann Luftöffnungen in entsprechender Anzahl in dem Abröst- oder Reactionsraum anbringen. Die Luft passirt zweckmässig vor dem Eintritt in den Apparat einen Vorwärmer. — In Fig. 110 bis 112 ist eine Form der Ausführung dargestellt, bei der der Umsetzungsraum unter der abröstenden Schicht gelagert ist und von den Röstgasen von oben

Fig. 110.

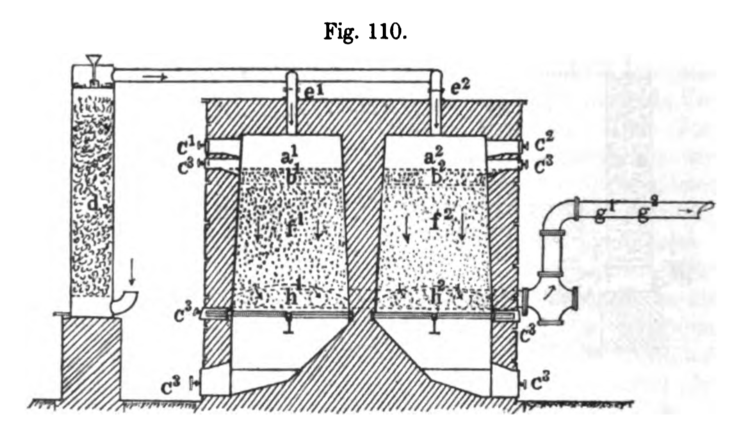
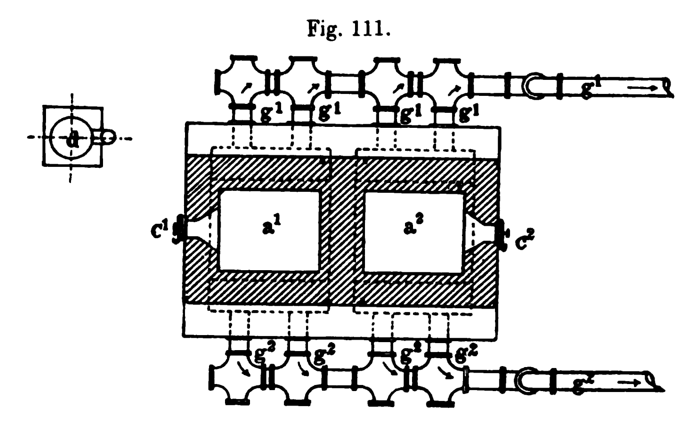


Fig. 111.



nach unten durchstrichen wird. a^1 und a^2 ist der Röstraum, b^1 und b^2 sind die abröstenden Schichten in demselben, c^1 und c^2 die luftdicht verschliessbaren Beschickungsöffnungen, c^3 die übrigen Arbeitsöffnungen, ebenfalls luftdicht verschliessbar. Die abröstende Kiesschicht brennt bei dieser Form der Ausführung von oben nach unten. Die zum Abrösten und zur Verdünnung der Gase nöthige Luft wird, nachdem sie den Trockenapparat *d* passirt hat, durch Rohrleitung e^1 und e^2 dem Apparat zugeführt. Die in der Röstschicht b^1 und b^2 erzeugten Röstgase durchstreichen die Abbrandschicht f^1 und f^2, in der sich die Umsetzung vollzieht, und werden durch Rohrleitungen g^1 und g^2 nach der

Condensationsanlage geleitet. — In dem Maasse, als durch die Beschickungsöffnungen c^1 und c^2 frischer Kies zugeführt wird, wird durch den Drehrost h^1 und h^2 ausgenutzter Abbrand entfernt. — Auch für diese Form der Ausführung ist eine Panzerung des äusseren Mauerwerkes mit Eisen erforderlich.

Fig. 112.

Patentansprüche: 1. Röstofen zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem durch Patent 107 995 geschützten Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass dem Röstofen ein Lufttrockner vorgeschaltet ist.

2. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Ofens, gekennzeichnet durch die Anordnung luftdicht schliessender Arbeitsthüren und eine Einpanzerung des äusseren Mauerwerkes durch eiserne Platten, um den Zutritt der äusseren, nicht getrockneten Luft nach Möglichkeit zu vermeiden.

3. Eine weitere Ausführungsform des durch Anspruch 1 und 2 geschützten Ofens, dadurch gekennzeichnet, dass an den Röstofen ein mit Contactmasse gefüllter Raum angeschlossen ist, den die vom Röstofen kommenden Gase durchstreichen und den dieselben auf der erforderlichen Temperatur erhalten, und der entweder über oder unter der abröstenden Schicht gelagert ist, so dass die Röstgase denselben entweder von unten nach oben oder von oben nach unten durchstreichen.

Ferner Zusatzpat. Nr. 108 446 vom 17. Dec. 1898. Die Erfahrungen des Grossbetriebes mit dem Verfahren des Pat. 107 995 haben ergeben, dass die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid sehr erheblich gesteigert wird, wenn man das die schweflige Säure enthaltende Reactionsgemisch mit getrockneter, zweckmässig vorgewärmter Luft derartig verdünnt, dass es etwa 2 bis 3 Volumproc. schweflige Säure enthält.

Zur Darstellung von Schwefelsäure wird nach A. Sebillot (D.R.P. Nr. 109 484) Schwefligsäure in einem Ofen *A* (Fig. 113 u. 114 S. 322) gewonnen und tritt, gemischt mit atmosphärischer Luft, die in Folge des stattgefundenen Verbrennungsprocesses mehr oder weniger sauerstoffarm ist, durch die Oeffnung *B* in den Schacht *C* ein. Der Schacht *C* ist der Höhe nach durch durchlochte Platten *D* aus Thon oder Steingut getheilt. Diese Platten oder Tafeln tragen jede eine Koks- oder Bimssteinschicht. Das Gasgemisch tritt hierauf durch die untere Oeffnung *E* in einen zweiten Schacht von derselben Einrichtung wie der erste; die Gase gehen aber von unten nach oben, um durch den Feuerzug *F* in einen Zugkamin *G* zu entweichen, der im Allgemeinen den an Generatoren üblichen entspricht. Damit der Zug nicht gehemmt wird, findet der Austritt der Gase mittels eines Verticalschachtes *M* statt, der sie nach oben leitet, so dass sie nicht dem Kaminzug entgegenwirken.

Bei dieser Einrichtung des Ofens besteht das Gemisch, welches über der ersten Bimssteinschicht des Raumes *C* eintritt, aus schwefliger Säure und Stickstoff mit einer veränderlichen Menge unverbrannter Luft. Es

Fig. 113.

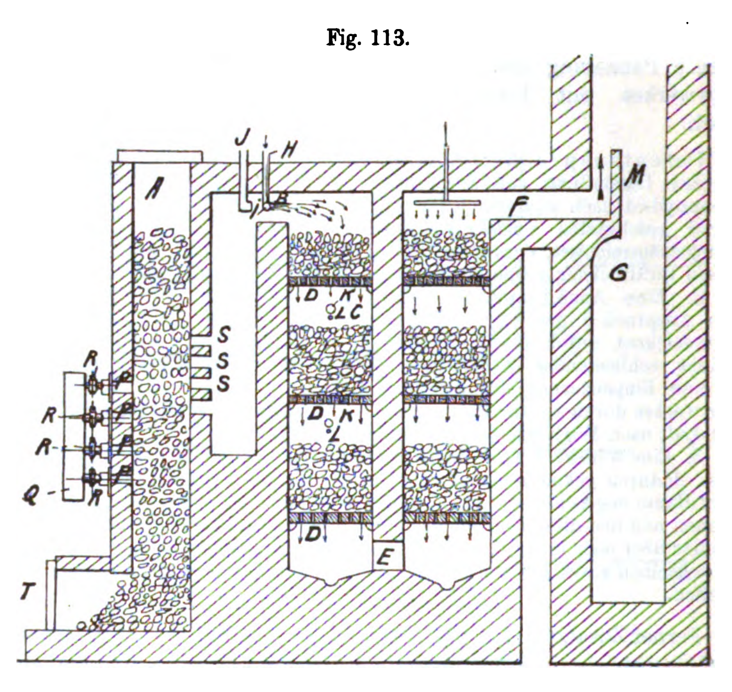
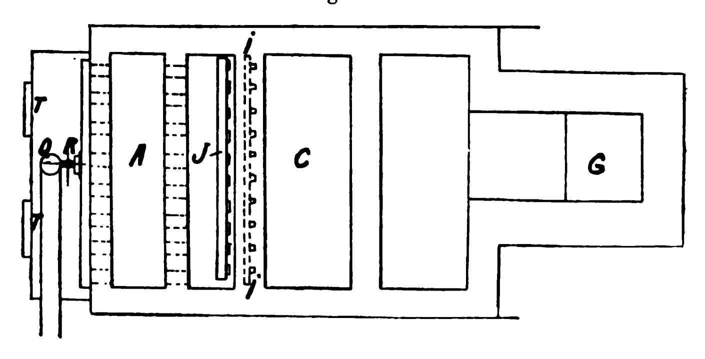


Fig. 114.



besitzt eine Temperatur, welche zwischen 400 und 500° schwankt. Es ist daher diesem Gemisch Sauerstoff und Wasserdampf in geeignetem Verhältniss zuzuführen, um Schwefelsäure in dem gewünschten Concentrationsgrade zu erhalten. Zu diesem Zweck wird Dampf durch das Rohr *H* in ein Dampfvertheilungsventil *J* geleitet, welches den Dampf

durch eine Anzahl dünner Düsen ausströmen lässt. Gleichzeitig strömt die Luft im passenden Verhältniss durch das Rohr *J* zu, welches in ein Vertheilungsrohr mit den Strahlöffnungen des Dampfrohres entsprechend angeordneten Oeffnungen endet. Die Temperatur wird geregelt durch die Menge der eingeführten frischen Luft und diejenige des Dampfes, der sich überhitzt und einen Theil der überschüssigen Wärme aufnimmt. Das Gemisch, welches die erste Bimssteinschicht durchdrungen hat, gelangt in einen freien Zwischenraum und durchdringt die zweite und dritte Bimssteinschicht. In den freien Zwischenräumen sind Luftrohre *K* angeordnet und Dampfrohre *L*, welche Temperatur und Zusammensetzung des Gasgemisches zu regeln gestatten, das unten mit einer Temperatur von etwa 100° ankommen muss. Der Ueberschuss an Wasser, welcher den Wassergehalt übersteigt, um Schwefelsäure zu bilden, bleibt in dampfförmigem Zustand bei dem Uebergang von der ersten zur zweiten Colonne zurück. — Die Aufgabe dieser zweiten Colonne besteht darin, die noch nicht in SO_3 verwandelte schweflige Säure zu absorbiren, wobei letztere in wässeriger Lösung unten abgelassen wird und einem beliebigen weiteren Verfahren unterworfen werden kann. Zum Zweck der Absorbirung lässt man Wasser regenartig auf den Gipfel der Colonne strömen, in einer Menge, welche gerade genügt, um die unverändert gebliebene schweflige Säure zu absorbiren und eine möglichst wenig verdünnte Säurelösung zu erhalten, während der Gasüberschuss durch den Kaminzug entweicht. — Die beschriebene Einrichtung ist für das Verfahren nothwendig, dagegen bildet der noch nicht näher beschriebene Theil *A* nur eine vortheilhafte Ausführungsform eines Röstofens. Derselbe besteht in einem Schacht *A* (Fig. 113), welcher mit den Erzen beschickt wird, wie dies bei allen Kiesöfen der Fall ist. In geeigneter Höhe sind Kanäle *P* zum Durchtritt der Luft angeordnet, die aus der Leitung *Q* zugeleitet wird, in welche sie mittels Ventilators gelangt. Vertheilungshähne *R* dienen dazu, die Luft in erforderlichem Maasse dem Gang des Ofens entsprechend zu vertheilen. Die Rösterzeugnisse entweichen durch die Mündungen *S* und gelangen in den weiteren Apparat, um, wie beschrieben, weiter verarbeitet zu werden.

Zur Herstellung einer Contactmasse wird nach J. Klaudy und O. Efrem (D. R. P. Nr. 113 705) die in bekannter Weise aus feuerfesten, porösen Substanzen, einem Salze aus der Gruppe der Platinmetalle und einer organischen Substanz als Reductionsmittel hergestellten Massen nicht wie bisher, als solche, sondern bei Gegenwart von Kieselfluorwasserstoffsäure oder Flusssäure getrocknet und geglüht. Behufs praktischer Durchführung dieses Verfahrens wird zunächst die als Trägerin der eigentlichen Contactsubstanz dienende feuerfeste Grundsubstanz (Meerschaum, Thon und dgl.) einer vorbereitenden Behandlung bekannter Art unterzogen, welche darin besteht, dass man sie vor ihrer weiteren Verwendung mit starken Säuren, wie Königswasser oder Schwefelsäure abraucht und die gebildeten Salze sorgfältig auswäscht, wodurch etwa vorhandene hygroskopische und in der Hitze der Bunsen-

flamme schmelzende Salze, deren Anwesenheit die zu erzielende katalytische Wirkung empfindlich stören würde, entfernt werden, bez. der Bildung solcher Salze vorgebeugt wird. — Sodann setzt man der Masse in gleicher Weise wie bisher das als Katalysator wirkende Platinsalz bez. Salz eines der Platinmetalle zu. Die Mischung muss eine möglichst innige sein. — Der so erhaltenen, wesentlich aus der feuerfesten Grundsubstanz und dem Katalysator bestehenden Masse wird nunmehr in der bei der Herstellung katalytisch wirkender Massen gebräuchlichen Weise als Reductionsmittel eine organische Substanz, beispielsweise Zucker, beigemischt; gewünschtenfalls kann jedoch als Reductionsmittel auch feinvertheilte Kohle als solche zugesetzt werden. Ueberdies setzt man der Masse eine solche flüchtige Säure, z. B. Kieselfluorwasserstoffsäure oder Flusssäure zu, welche einerseits durch ihre härtende und kittende Wirkung auf Silicate beim nachfolgenden Trocknen, bez. Ausglühen der Masse den festen Zusammenhalt dieser letzteren ohne Aufhebung ihrer Porosität sichert, und andererseits den Reductionsprocess unterstützt, indem sie die in dem angewendeten Platinsalz enthaltene Säure austreibt; die Hauptwirkung der der Masse zugesetzten Säure besteht jedoch darin, dass dieselbe durch Anätzung der kleinen Massentheilchen die wirksame Oberfläche dieser letzteren derart vergrössert, dass dadurch eine wesentliche Erhöhung der katalytischen Wirkungskraft der Masse erzielt wird. Die so hergestellte teigige Masse wird schliesslich in bekannter Weise geformt, getrocknet und geglüht. Es empfiehlt sich hierbei, die Masse gelinde vorzutrocknen und dann auf einem Platinbleche zu glühen, bis die Probe erweist, dass die Substanz wirksam geworden ist. — Auch die Reduction mit organischen Substanzen allein, d. h. in der bisher gebräuchlichen Weise, liefert zwar katalytisch wirkende Massen, jedoch nur solche von träger, kurz andauernder Wirkung, während Massen von grösserer Festigkeit, sowie grösstmöglicher Dauerhaftigkeit und schneller katalytischer Wirkung nur durch Vermischung feuerfester Körper mit einem Platinsalze, einer organischen Substanz, beispielsweise Zucker, und einer dem vorliegenden Verfahren gemäss zuzusetzenden flüchtigen Säure, vortheilhaft Kieselfluorwasserstoffsäure, welche den feuerfesten Körper anätzt, und darauf folgendes Trocknen und Glühen einer solchen Mischung gewonnen werden. — Die so hergestellten, bereits in der Kälte katalytisch wirkenden Körper können nicht allein zur Entzündung von Mischungen eines brennbaren Gases oder Dampfes mit Luft, sondern im Allgemeinen zur Durchführung aller jener chemischen Processe Anwendung finden, bei welchen eine Vergrösserung der Reactionsgeschwindigkeit der auf einander zur Einwirkung zu bringenden Stoffe, insbesondere mehrerer Gase, mittels einer katalytisch wirkenden (Contact-) Substanz angestrebt wird, wie dies beispielsweise bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid, Chlor, Formaldehyd u. s. w. der Fall ist. — Diese schon in der Kälte wirkenden Contactmassen übertreffen die bisher bekannten Massen (z. B. platinirten Asbest und dgl.) sowohl in der Kraft als auch in der Schnelligkeit und Beständigkeit der Wirkung.

Verfahren zur trockenen Reinigung bez. Wiederbelebung von Contactsubstanzen der Actiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo und M. Schröder (D. R. P. Nr. 115 333). Es ist bekannt, dass die Contactsubstanzen bei katalytischen Processen im Laufe der Zeit an Wirksamkeit verlieren, falls nicht ganz reine, namentlich von Staub, metallischen Dämpfen und Sublimaten vollständig freie Gase zur Verwendung gelangen. Dieses Nachlassen der Wirkung kann besonders auch beim Contactverfahren der Schwefelsäuregewinnung auftreten, wenn die zur Verwendung gelangenden Röstgase von Schwefelerzen vorher nicht genügend gereinigt worden sind. In allen Fällen ist das Zurückgehen der Wirksamkeit auf fremde Stoffe zurückzuführen, welche auf der Oberfläche oder im Innern der Contactsubstanz zur Abscheidung gelangen. Im Wesentlichen bestehen diese Verunreinigungen sowohl ihrer Natur nach als auch nach der Art ihrer Uebertragung aus mechanisch übergerissenem Erzstaub, welcher sich bei schlechter Reinigung der Gase allmählich in dünnen Schichten auf der Contactsubstanz ablagern kann, ferner aus auf chemischem Wege übertragenen, an sich vollständig unflüchtigen Körpern, deren Wirkung lediglich eine mechanische ist, wie z. B. Ablagerung einer dichten Haut von Kieselsäure aus Röstgasen, welche Spuren von Fluorsiliciumgas enthalten, und auch aus Sublimaten und metallischen Dämpfen, wie arseniger Säure, Quecksilber und dgl., die an sich leicht flüchtig sind, aber, indem sie Verbindungen mit dem Platin oder anderen vorhandenen Stoffen eingehen, zur Abscheidung gelangen können. Je nach der Natur der Erze kann die Schädlichkeit der einen oder anderen Gruppe bei Weitem überwiegen. — Folgendes Verfahren verfolgt den Zweck, die abgeschiedenen Sublimate und flüchtigen Metalle, wie Arsen, Antimon, Quecksilber und dgl., auf trockenem Wege wieder vom Contactmetall (Platin, Palladium und dgl.) zu trennen bez. aus ihren sonstigen Verbindungen auszutreiben und zu verflüchtigen. Als Mittel hierzu dient das Chlor, oder auch die zur Chlorgruppe gehörigen anderen Elemente (Brom, Jod, Fluor), welche mit den angeführten Stoffen leicht flüchtige, bei den Temperaturen des Contactprocesses abdestillirende Verbindungen bilden. Die Ausführung des Verfahrens kann direct im Contactofen ohne Umfüllung der Masse, aber auch ausserhalb desselben, etwa in einem geheizten Rohre oder einer Gasretorte vorgenommen werden. — Bei der Vornahme der Regeneration im Contactapparat ist es zweckmässig, den SO_2-Gasstrom abzustellen und zunächst durch einen Luftstrom zu ersetzen, um die noch vorhandenen SO_2- und SO_3-Gase zu verdrängen. Sodann wird dem Luftstrom Chlorgas beigefügt, welches am einfachsten aus einem Cylinder mit flüssigem Chlor entnommen werden kann. Das Ueberleiten des Chlors geschieht so lange, bis keine flüchtigen Verbindungen mehr entweichen, was durch Untersuchung der Abgase festgestellt werden kann. Die gewöhnliche Hitze des Contactofens ist für die Ausübung dieses Reinigungsprocesses ausreichend und kann äusserlich noch etwas gemässigt werden, um eine etwaige geringe Ein-

wirkung des Chlors auf die eisernen Wände der Contactapparate zu verhindern. Falls die erwähnten flüchtigen Verbindungen und Metalle in Oxydform vorhanden sind, kann man dieselben vor Ueberleiten des Chlorgases durch einen Strom von Leuchtgas, Kohlenoxyd oder dergl. reduciren.

Die Entwickelung der Schwefelsäurefabrikation im Laufe des scheidenden Jahrhunderts besprach Cl. Winkler (Z. angew. 1900, 731). Besonders beachtenswerth sind seine Angaben über Anhydrit:

„Auch die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure, welche nach wie vor auf den Starck'schen Werken in Böhmen betrieben wurde, gewann an Ausdehnung namentlich als man im Anfang der 70er Jahre dazu überging, das Oleum auf krystallisirbare Pyroschwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid weiter zu verarbeiten. Wurden doch in Gestalt dieser Fabrikate der damals mächtig vorwärts drängenden Theerfarbenindustrie Agentien zugeführt, ohne welche ihre spätere Entwickelung in gleich bewunderungswürdigem Grade kaum möglich gewesen wäre. Bald genug jedoch wurden die Unzulänglichkeit der böhmischen Production an rauchender Säure und die Monopolisirung des Handels damit als ernstes Hemmniss empfunden und dieser Umstand gab mir Veranlassung, auf Verbesserung der schwerfälligen und kostpieligen Methode der böhmischen Oleumbrennerei zu denken.

Bekanntlich dürfen die Oleumkolben mit nicht mehr als 1 k Vitriolstein belegt werden, wenn nicht Zerfall des ausgetriebenen Schwefelsäureanhydrids in schweflige Säure und Sauerstoff eintreten soll; ich suchte, unbekümmert um diesen Zerfall, die Erhitzung des Vitriolsteins in grossen Posten durchzuführen, die gasförmigen Componenten des Anhydrids aber hinterher unter Zuhilfenahme einer Contactsubstanz wieder zur Vereinigung zu bringen. Als Contactsubstanz benutzte ich schwach erhitzten platinirten Asbest und erzielte damit einen ganz überraschenden Erfolg. Später, im Winter von 1874 auf 1875, ging ich dazu über, an Stelle von Vitriolstein Schwefelsäure bei Glühhitze zu zersetzen und auch in diesem Falle war das Ergebniss ein befriedigendes, ja vielversprechendes. So entstand das Verfahren, welches ich, durchdrungen von der Ueberzeugung, dass damit der chemischen Industrie genützt werden würde, im September 1875 der Oeffentlichkeit übergeben habe. Im darauffolgenden Frühjahre fand dasselbe bereits versuchsweise Anwendung bei den Freiberger Hütten und im Einverständniss mit deren Verwaltung begann einige Zeit darauf auch die chemische Fabrik Rhenania in Stolberg darnach zu arbeiten. Aber gleich anfangs ergab sich, dass die Zersetzung von Schwefelsäure bei Glühhitze beträchtliche Schwierigkeiten habe, so dass es besser sei, von ihr Abstand zu nehmen, und lieber gleich mit Röstgas zu arbeiten. Allerdings liessen sich dann nur etwa zwei Drittel bis höchstens drei Viertel der vorhandenen schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid überführen, doch war das insofern belanglos, als man den Rest in der Bleikammer verwerthen konnte. Dass fortab weitere Publikationen zu unterbleiben hatten, ist selbstverständlich, doch darf man hieraus nicht, wie es unbegreiflicherweise geschehen ist, den Schluss ziehen, dass ich bei meinem ursprünglichen Vorschlage, Vitriolstein oder Schwefelsäure zu zersetzen, stehen geblieben wäre. Ich muss im Gegentheil ausdrücklich hervorheben, dass die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus Röstgasen schon 1877 oder noch früher von mir angeregt und im Verein mit thatkräftigen Freunden auch erfolgreich im Grossen durchgeführt worden ist. Die Schwierigkeiten, die es damals zu überwinden gab bei der Befreiung der Gase von Flugstaub, welche eine absolut vollkommene sein muss, wenn die Contactsubstanz ihre Wirksamkeit Jahre lang behalten soll, bei der mechanischen Vorwärtsbewegung der Gase, wie überhaupt bei der Feststellung aller der Bedingungen und Verhältnisse, die es zu beobachten galt, wenn sich ein ungestörter und vortheilhafter Fabrikbetrieb entwickeln sollte, diese Schwierig-

keiten waren ausserordentliche und bei ihrer Bekämpfung hat die beste Kraft eingesetzt werden müssen.

Nicht minder aber wurde dem Contactverfahren auch an anderer Stelle Beachtung und Ausbildung zu Theil. Jacob in Kreuznach umging die lästige Reinigung des Gases, indem er es durch Verbrennung von Schwefel darstellte, und er hatte guten Erfolg, so lange sich der Anhydridpreis auf leidlicher Höhe erhielt. Das musste sich aber ändern, als jene mächtigen Etablissements, durch welche die deutsche Theerfarbenindustrie vertreten ist und welche als Hauptconsumenten für Anhydrid und rauchende Schwefelsäure zu gelten haben, die fabrikmässige Darstellung dieser Säuren selbst in die Hand nahmen. Ihr Verdienst ist es gewesen, dieselbe derartig auszubilden, dass Schwefelsäureanhydrid zum billigen Massenartikel wurde, und wenn auch ein jedes von ihnen seinen bestimmten, in Ziffern nicht feststellbaren Antheil an dieser Ausbildung hat, so weist doch bezüglich derselben die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen neuerdings Erfolge auf, die als geradezu weltbewegend bezeichnet werden können. Verfügt sie doch gegenwärtig über eine Anlage, mit deren Hilfe es möglich ist, das Riesenquantum von jährlich 80000 t Pyrit auf Anhydrid, oder überhaupt hochgrädige Schwefelsäure, zu verarbeiten. Insbesondere ist es ihr durch die Ausnutzung der Reactionswärme und eine zweckmässige Gestaltung des Gasreinigungsverfahrens gelungen, die technische Synthese von Schwefelsäureanhydrid aus Röstgasen unter Herbeiführung einer Vereinigung bis zum Betrage von 98 Proc. im Dauerbetriebe derart billig zu gestalten, dass darnach, wenigstens in Ludwigshafen, selbst Kammersäure in Concurrenz mit dem Bleikammerverfahren im Grossen gewonnen werden kann, Concentrationskosten in Zukunft aber überhaupt in Wegfall kommen. Demnach steht zu erwarten, dass in nicht ferner Zeit die heutigen Bleikammern ganz entbehrlich werden, was gleichbedeutend mit einer vollkommenen Umwälzung auf dem Gebiete der Schwefelsäurefabrikation sein würde.“

Herstellung von Schwefelsäureanhydrid. G. Lunge (Z. angew. 1900, 80) bespricht die schon (J. 1899, 365) durch Fussnote gekennzeichnete Angabe.

Zur Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses stellt E. Loew (Z. angew. 1900, 338) folgende Sätze auf: 1. Die chemische Reaction der Kammergase verläuft nach dem Gesetz von Guldberg-Waage. Jeder Kammertheil arbeitet entsprechend der Concentration der reagirenden Molecüle. — 2. Die Mischung der Gase in einer Kammer ist eine intensive und die Zusammensetzung der zweiten Kammerhälfte darum eine fast einheitliche. — 3. Die Gehalte an O und SO_2 stehen stets in gewisser Beziehung und mag das günstigste Verhältniss der beiden je nach den Grössenverhältnissen der Kammern eines Systems innerhalb gewisser Grenzen schwanken. — 4. Durch Mehrzufuhr von N_2O_3 und Schaffung von Bedingungen, die gestatten, eine grössere Wasserdampfmenge in der Kammer vorräthig zu halten, ist es möglich, die Geschwindigkeit des Reactionsverlaufs einer Kammer zu steigern. — 5. Das Temperaturgefälle zweier Kammern steht in innigem Zusammenhang zur Vertheilung der Reaction $SO_2 + O = SO_3$ auf diese beiden Kammern.

Die Fortschritte der Schwefelsäurefabrikation besprach L. Pierron auf dem internationalen Congress in Paris (Z. angew. 1900, 877).

Betriebsresultate der Tangential-Bleikammern (J. 1899, 367) bringt **Th. Meyer** (Z. angew. 1900, 739):

Pro Tag:		k Säure 50° Bé. = Proc. der Ges.-Prod.			k Säure 50° Bé. für 1 cbm		
		März	April	Mai	März	April	Mai
Harburg	Kammer 1 . .	4 269	4 396	5 089	6,8	7,0	8,1
	„ 2 . .	4 027	3 959	3 765	6,4	6,3	6,0
	„ 3 . .	1 118	1 246	1 116	1,8	2,0	1,8
	Thürme . . .	1 092	1 478	934	—	—	—
	Insgesammt	10 505	11 080	10 904	5,6	5,9	5,8
Rendsburg insgesammt . .		—	15 125	15 625	—	5,3	5,5

Bei der eigenthümlichen Anordnung der Verbindungsröhren der Kammern mussten am tiefsten Punkte derselben Abflussröhren für die sich condensirende Säure angebracht werden. Es wurde die Einrichtung derart getroffen, dass folgende 5 verschiedene Sorten Lecksäure getrennt abgeleitet und durch ein mit Spindel versehenes Tropfglas geführt wurden:

1. Aus dem Centrum von 66 cm Durchmesser der 1. Kammer.
2. Aus dem Verbindungsrohr von der 1. zur 2. Kammer.
3. Aus dem Centrum von 56 cm Durchmesser der 2. Kammer.
4. Aus dem Verbindungsrohr von der 2. zur 3. Kammer.
5. Aus dem Centrum von 40 cm Durchmesser der 3. Kammer und deren Ableitung nach dem 1. Gay-Lussac.

Es lieferte pro Tag und cbm

1. 20,0 k Säure 50° Bé.
2. 37,0 „ „ 50° „
3. 7,0 „ „ 50° „
4. 37,4 „ „ 50° „
5. 29,0 „ „ 50° „

Man hat früher schon gefunden, dass in Berührung mit festen Körpern, z. B. in Becken, die in der Kammer aufgestellt wurden, sich weit mehr Säure niederschlägt, als der Säurebildung in dem darüber befindlichen Raume entspricht. So ist es augenscheinlich auch hier; dass dann aber auch im Verbindungsrohr eine noch viel grössere Menge Säure condensirt wird, liegt daran, dass die Gase von der umgebenden Luft bedeutend unter ihren Thaupunkt abgekühlt werden, der dadurch condensirte Wasserdampf reisst dann die Schwefelsäure mit nieder. — Die Kühleinrichtung besteht aus 22 an beiden Enden zugelötheten Bleirohren von 50/62 mm Durchmesser, die von oben durch die Kammerdecke längs der Peripherie $2^1/_2$ m tief eingehängt sind und durch welche mittels dünner Bleiröhren, die im unteren Ende der weiten Röhren ausmünden, das Kühlwasser circulirt. Vor Kurzem ist durch fernere 21 Röhren, die 3 m tief einhängen, die Einrichtung vergrössert, sie bietet so den Kammergasen eine wasserbespülte Fläche von 23 qm dar, d. h. 7 Proc. der von der Luft bespülten äusseren Wandung und Decke, damit werden nun 20 bis

22 Proc. mit einem Wasseraufwand von $8^1/_2$ cbm der Gesammtwärme entzogen, wobei die Temperatur des Ablaufwassers etwa 67° ist.

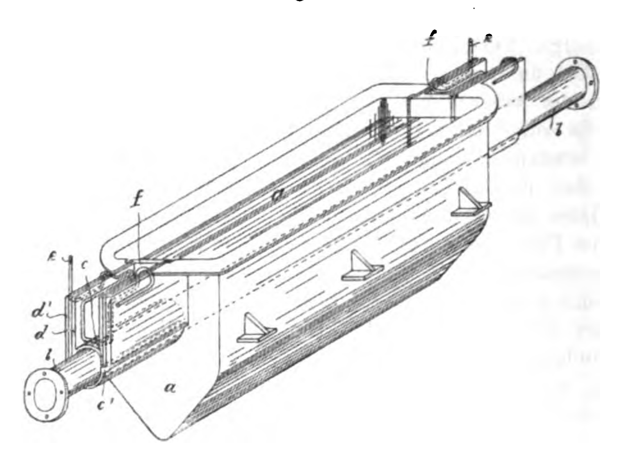
Concentration von Schwefelsäure. Nach O. Guttmann (D. R. P. Nr. 109 247) ist es bei dem J. 1899, 378 beschriebenen Apparate erforderlich, wenn derselbe mit Generator- oder Wassergas geheizt wird, zur vollständigen Verbrennung des Gases eine bestimmte Menge Luft zuzuführen. Bei ähnlichen Apparaten geschieht dies bisher durch directe Einführung der Aussenluft mittels eines Schiebers oder ähnlicher Vorrichtung. Es soll nun die Luft vorher durch die überschüssige Hitze des Apparates erwärmt werden, um auf diese Weise an Gas zu sparen und ein Zerbrechen der Gefässe durch die einströmende kalte Luft zu vermeiden. Dies kann geschehen, indem man zwischen der den Thurm abdeckenden Platte und dem Gefässe für die zuzuführende dünne Säure einen Zwischenraum lässt, welcher einerseits mit der Aussenluft communicirt und andererseits mit den zu diesem Zwecke hohl gegossenen Säulen des Thurmes in Verbindung steht. Die Säulen endigen in Kanäle, welche in dem Fundamente des Thurmes aufgespart sind, und diese stehen in Verbindung mit einem ringförmigen Kanal aus Gusseisen oder Ziegelwerk. Dieser ringförmige Kanal umgibt den Brenner und wird durch die Verbrennungsgase hoch erhitzt; die zuzuführende Luft circulirt innerhalb des Ringes und wird dadurch gleichfalls erwärmt. Die so erwärmte Luft tritt durch einen Kanal in eine Röhre und wird von dieser unter den Brenner geführt.

Concentrationsapparat für Schwefelsäure. Nach G. Krell (D. R. P. Nr. 108 532) haben sich bei dem früheren Apparate (J. 1895, 394), bei welchem die Concentration in einem in ein feuerflüssiges Bleibad vorgelegten Rohr im ununterbrochenen Strome stattfindet, Schwierigkeiten ergeben, das Bleibad an den Stellen, wo das Concentrationsrohr aus dem Bleibad ein- und austritt, abzudichten. Die gewöhnlichen organischen Dichtungsmittel brennen hierbei fort, und die wenigen bekannten anorganischen Dichtungsmittel vermögen nicht bei einer solchen Temperatur eine Abdichtung des Metallbades herbeizuführen. Fig. 115 (S. 330) zeigt nun eine Anordnung, bei welcher ein Theil des Bleies an den beiden Enden des Concentrationsrohres zum Erstarren gebracht und als solches selbst als Dichtungsmaterial verwendet wird. Das Erstarren des Bleies wird dadurch erreicht, dass an den Enden in geeigneter Weise eine Wasserkühlung angebracht ist. Es ist *a* das Bleibad, *b* das Concentrationsrohr. Das letztere liegt beim Aus- und Eintritt in das Metallbad in einer zweitheiligen Büchse $c\ c^1$, welche zum Zweck, das Rohr leicht auswechselbar zu erhalten, derart ausgebildet ist, dass der untere Theil c^1 derselben eine Rinne bildet, deren parallele Wände d^1 bis zur Höhe der Wände des Bleibades reichen, und deren oberer Theil *c* ebenfalls Seitenansätze *d* hat, welche den parallelen Wänden des Büchsenuntertheiles c^1 derart entsprechen, dass sie möglichst genau hineinpassen. In dem von dem oberen Büchsentheil *c* ausgebildeten Hohlraum ist in geeigneter Weise ein Wasserzuführungsrohr *e* angebracht, welches an

den den Metallwänden zugekehrten Seiten mit Löchern versehen ist. Wird nun durch das Rohr *e* Wasser geleitet, so wird das in den Zwischen-



Fig. 115.



raum von *d* und d^1 eingetretene geschmolzene Blei zum Erstarren gebracht und bildet die beste Abdichtung gegen das Bleibad. — Nach M. Liebig (Z. angew. 1900, 184) bewährt sich der Apparat.

Zur Darstellung eines Oxydationsmittels aus Persulfosäure behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 110 249) Persulfate mit kalten und starken Mineralsäuren, vorzugsweise mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, bis eine neutralisirte und mit Anilin versetzte Probe die Abwesenheit von unveränderter Persulfosäure durch Ausbleiben einer braunen Färbung bez. Fällung anzeigt. Das neue Oxydationsmittel ist durch die Eigenschaft charakterisirt, dass es Anilin in neutraler Lösung direct zu Nitrosobenzol oxydirt. Es wurde nun weiter gefunden, dass man das neue Oxydationsmittel auch dadurch erhalten kann, dass man an Stelle der im Haupt-Patent (J. 1899, 455) verwendeten Persulfate die durch Elektrolyse der Schwefelsäure entstehende sogenannte freie Persulfosäure selbst der Einwirkung von Schwefelsäure unterwirft. Man kann dies am einfachsten dadurch bewerkstelligen, dass man das durch Elektrolyse von Schwefelsäure erzeugte Gemisch von freier Persulfosäure und überschüssiger Schwefelsäure in der Kälte stehen lässt, bis das Ausbleiben der oben genannten Fällungsprobe zu erkennen gibt, dass alle Persulfosäure in das neue Product umgewandelt ist. — Es wurde aber ausserdem noch die Beobachtung gemacht, dass die Umwandlung der Persulfosäure in das neue Oxydationsmittel sich im Allgemeinen um so schneller vollzieht, je concentrirter die zur Elektrolyse verwendete Schwefelsäure ist, und dass man fernerhin die Umwandlung von elektrolysirten ver-

dünnteren Schwefelsäuren durch Zusatz von concentrirter Säure entsprechend beschleunigen kann. Verwendet man z. B. eine Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,5 (= 60 Proc. H_2SO_4) und lässt dieselbe nach der Elektrolyse in der Kälte stehen, so beobachtet man, dass bereits nach 3- bis 4stündigem Stehenlassen kaum noch Ueberschwefelsäure vorhanden ist, während eine Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,35 (= 45 Proc. H_2SO_4) nach der Elektrolyse und darauffolgendem mehrstündigem Stehen nur wenig neues Oxydationsmittel und noch sehr viel unveränderte Persulfosäure enthält. Fügt man aber bei letzterem Versuch direct nach der Elektrolyse die gleiche Menge Schwefelsäure von 66° B. hinzu, so ist bereits nach 20 bis 30 Minuten nahezu alle Persulfosäure in das neue Product verwandelt. — Es wurden 300 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,35 (= 45 Proc. H_2SO_4) bei 10 bis 12° 5 Stunden mit einer Stromdichte von etwa 100 Amp. auf 1 qd elektrolysirt. Ein Theil des erhaltenen Gemisches von Persulfosäure mit unveränderter Schwefelsäure wurde in der Kälte stehen gelassen. Nach 3 Stunden wurde eine Probe entnommen, auf etwa die gleiche Menge Eis gegossen, mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt und mit wässeriger Anilinlösung (2 : 100) versetzt. Das sich sofort ausscheidende charakteristische braune Oxydationsproduct zeigte noch reichliches Vorhandensein von Persulfosäure an. Eine weitere Probe wurde durch Aufkochen von Persulfosäure befreit und nach dem Abkühlen mit Natriumbicarbonat neutralisirt. Auf Zusatz von wässeriger Anilinlösung trat alsdann nur geringe Nitrosobenzolbildung ein. — Ein anderer Theil der elektrolysirten Säure wurde mit der gleichen Menge Schwefelsäure von 66° B. versetzt. Bereits nach etwa $^1/_2$ Stunde liess sich durch die oben genannten Proben nahezu vollständige Umwandlung der Persulfosäure in das neue Oxydationsmittel nachweisen. Bedarf man einer neutralen Lösung des neuen Oxydationsmittels, wie z. B. zu der oben angeführten Darstellung von Nitrosobenzol aus Anilin, so wird das Reactionsgemisch auf Eis gegossen und mit Natriumcarbonat oder -bicarbonat entweder vor oder nach dem Zusatz der zu oxydirenden Substanz neutralisirt. Ein Ueberschuss von freiem Alkali ist wegen der grossen Unbeständigkeit des neuen Oxydationsmittels in alkalischer Lösung zu vermeiden.

Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form. Sättigt man nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 112483) nicht zu verdünnte Lösungen von Salzen der hydroschwefligen Säure, z. B. Natriumhydrosulfitlösungen oder Ammoniumhydrosulfitlösungen u. s. w. mit Kochsalz, so erhält man eine reichliche Krystallisation von Hydrosulfit. Führt man die Operation des Aussalzens bei höherer Temperatur aus, z. B. bei 50 bis 60°, so erreicht man den Vortheil, dass beim Abkühlen die Abscheidung der Krystalle in derber Form erfolgt. — Man stellt z. B. eine concentrirte Natriumhydrosulfitlösung in der Weise dar, dass man 28,8 k Natriumbisulfit 40° B. mit 34,4 k einer concentrirten wässerigen schwefligen Säure von etwa 10 Proc. SO_2 (6 bis 7° B.) vermischt, alsdann

unter Kühlung 4,8 k Zinkstaub allmählich hinzufügt und durch Kühlung dafür sorgt, dass die Temperatur zwischen 30 bis 40° bleibt. Nachdem aller Zinkstaub eingetragen ist, rührt man noch einige Zeit und lässt dann 1 bis 2 Stunden stehen. Hiernach versetzt man die Flüssigkeit mit Kalkmilch, die aus 4,2 k gebranntem Kalk und 20 *l* Wasser bereitet ist, und rührt gut um. Man lässt zum Schluss noch mindestens 6 Stunden stehen und filtrirt durch eine Filterpresse. 100 *l* der so erhaltenen Lösung werden in einem geschlossenen Gefässe auf 50 bis 60° erwärmt und dann mit 24 k Kochsalz versetzt. Durch Rühren oder Schütteln sorgt man für vollständige Lösung des Kochsalzes, wodurch alsbald die Ausscheidung des Hydrosulfits beginnt. Ist diese vollendet, so filtrirt man das Hydrosulfit mittels einer Filterpresse ab; dasselbe kann dann unter möglichstem Abschluss von Luft getrocknet werden. — 100 k Natriumhydrosulfitlösung, dargestellt nach der Beschreibung in dem Werke „Der Indigo“ von Georgievics, S. 83, 1892, werden auf etwa 50° erwärmt und hierin 12 k Kochsalz unter gutem Rühren oder Schütteln eingetragen. Das ausgeschiedene Natriumhydrosulfit wird filtrirt und getrocknet. — 100 k Ammoniumhydrosulfitlösung von einer solchen Concentration, dass 8 k der Lösung 1 k Indigo zu küpen vermögen (11° B. zeigend), werden auf 50° erwärmt und hierin 26 k Kochsalz unter Rühren eingetragen. Das ausgeschiedene Hydrosulfit wird filtrirt und getrocknet.

Verfahren zur Darstellung von schwerlöslichen bez. unlöslichen Hydrosulfiten von J. Grossmann (D. R. P. Nr. 113 949), dadurch gekennzeichnet, dass man Sulfite, Bisulfite der alkalischen Erden oder Gemische derselben zu sauren Hydrosulfiten reducirt und durch Fällung mit dem Hydrat der alkalischen Erde (z. B. mit Kalk) die schwerlöslichen normalen Hydrosulfite niederschlägt. — Z. B. 90 k Calciumsulfitpaste, welche 7 k SO_2 enthalten, werden in einem passenden Gefäss auf etwa 30° erwärmt. Zu dieser Masse werden 5 k Zinkstaub hinzugefügt und allmählich unter Umrühren 24 k Schwefelsäure von 1,225 spec. Gew. hinzugesetzt (gemäss Pat. 84 507). Der Zusatz von Schwefelsäure muss mindestens auf die Zeit von 2 Stunden vertheilt werden. Sodann rührt man die Masse noch weitere $^3/_4$ Stunden bei etwa 35° um, filtrirt und wäscht den unlöslichen Rückstand. Das Filtrat, welches ein lösliches Hydrosulfit enthält, wird mit einer Paste von Calciumhydrat, die 7,5 k CaO enthält, versetzt, und es wird so lange umgerührt, bis eine filtrirte Probe nur noch ein spec. Gewicht von 1,01 und darunter zeigt. Die Masse wird abfiltrirt und gewaschen, und der Rückstand bildet das normale Calciumhydrosulfit, welches zur Reduction von Indigotin benutzt werden kann.

Rauchschadenfrage untersuchten Ramann und Sorauer (Bot. Centr. 1899). Durch oft wiederkehrende schwache Einwirkungen schwefliger Säure werden in den Fichtennadeln merkbare Mengen von Schwefelsäure gebildet, ohne dass aber äusserliche Erkrankungsmerkmale hervorgerufen werden. Eine Beschädigung ist aber doch eingetreten

durch Veränderung bez. gänzliche Zerstörung des Chlorophyllkörpers in zahlreichen Nadeln des letzten Jahrestriebes. Die Röthung der Schliesszellen ist aber kein specifisches Merkmal für Beschädigung durch schweflige Säure, sondern ein auch bei anderen Ursachen auftretendes Symptom für einen bereits ziemlich weit fortgeschrittenen Erkrankungsprocess; dieses Symptom tritt erst lange nach einer Störung des Chlorophyllkörpers ein. Aber auch letztere Störung lässt sich nicht direct als Merkmal für eine Säurebeschädigung benutzen, da sie bei anderen Erkrankungsursachen auch auftritt und in ihren Anfangsstadien leicht mit dem normalen Vorgang der winterlichen Veränderung der gesunden Nadeln verwechselt werden kann. Dessenungeachtet kann die mikroskopische Analyse bei der Untersuchung von Säureschäden nicht entbehrt werden, weil sie je nach der Hochgradigkeit der Störung und Zerstörung des Chlorophyllkörpers einen Einblick in die Intensität der factischen Beschädigung des Assimilationsgewebes gewährt, und zweitens, weil sie vor Täuschungen schützt, indem sie ähnlich aussehende Schädigungsbilder, die durch Parasiten u. a. hervorgerufen werden, festzustellen in der Lage ist. Es kommen nämlich auch Fälle vor, wo chemischerseits der Beweis einer Beschädigung durch schweflige Säure durch den Nachweis des gesteigerten Schwefelgehaltes der erkrankten Pflanzen unbedingt erbracht erscheint und dennoch die Ursache der Erkrankung eine andere ist. — Ausgeschlossen ist die Möglichkeit nicht, dass man später auch mit dem Mikroskop allein Säurebeschädigungen wird feststellen können. Es kann diese Methode aber erst dann in Betracht gezogen werden, wenn mindestens für eine der bei Schadenersatzklagen am meisten in Betracht kommenden Culturpflanzen alle die Bilder bekannt sind, die durch Witterungs- und Bodeneinflüsse u. dgl. hervorgerufen werden. — Nach Studien von Sorauer an der Fichte lassen sich eine Anzahl Schädigungen durch das Bild des Absterbens im Verein mit den Veränderungen des Zellinhaltes scharf unterscheiden, ohne die chemische Analyse zu Hilfe nehmen zu müssen. Vorläufig aber muss betont werden, dass einzelne andere Schädigungsursachen solche Nadelbilder liefern, die bisher von den durch SO_2 bekannten Veränderungen nicht haben unterschieden werden können. Nur bei Berücksichtigung aller Vorkommnisse durch eingehendes Studium der Schäden an ihrem Entstehungsorte erscheint es möglich, die anderen Schädigungsursachen bei gleichem anatomischen Befund von den eigentlichen Säureschäden abzuscheiden. Es muss demnach von dem alleinigen Gebrauch einer mikroskopischen Analyse zur Feststellung von Säureschäden abgesehen und stets die chemische Analyse zu Hilfe genommen werden. — Nach dem augenblicklichen Stande der Wissenschaft dürfte bei Beurtheilung von Säureschäden bei Baumpflanzungen in gerichtlichen Streitfällen der empfehlenswertheste Weg aber der sein, dass man ausser der chemischen und mikroskopischen Analyse der beschädigten Baumtheile einen „Fangpflanzenbaum“ einrichtet, indem man schnell wachsende besonders empfindliche einjährige Gewächse im Umkreis einer der Schädigung

beschuldigten Industrieetablissements anbaut und diese der chemischen und mikroskopischen Analyse unterzieht. Es werden dadurch meist die bei langlebigen Gewächsen sich oft geltend machenden Neben- und Folgeerscheinungen ausgeschieden.

Ammoniak.

Ammoniak aus Seeschlick nach Deutsche Ammoniakwerke (D. R. P. Nr. 115 462). Ablagerungen, welche Reste organischer Art, die wahrscheinlich aus dem Meere herrühren, enthalten, und die sich in besonders grossem Umfang in Ludwigshof bei Stettin finden, wurden trotz ihres hohen Stickstoffgehaltes bis jetzt nicht technisch verwerthet. Ein zur Verwerthung dieser als Schlick bezeichneten Ablagerungen gemachter Vorschlag zur Herstellung von Düngemitteln durch Vermischen des Schlicks mit Schwefelsäure und Phosphoritmehl bei gewöhnlicher Temperatur hat sich bisher nicht eingeführt. — Die Gewinnung des Ammoniaks aus Schlick erfolgt durch trockene Destillation. Wenn der lufttrockene Schlick der trockenen Destillation unterworfen wird, so erhält man Ammoniak schon in sehr hoher Ausbeute, indem sich so ungefähr 40 Proc. und mehr des vorhandenen Stickstoffes in Ammoniak überführen lassen. Diese Vollständigkeit der Umwandlung des organischen Stickstoffes in Ammoniak ist bemerkenswerth, da bei der trockenen Destillation von Kohle nur 12 bis 14 Proc. des vorhandenen Stickstoffes in Ammoniak übergeführt werden können. — Es zeigte sich, dass die Umbildung des Stickstoffes in Ammoniak noch bedeutend gesteigert wird, wenn man den Schlick nicht in lufttrockenem, sondern in feuchtem Zustande der Destillation unterwirft, so dass das Material etwa 40 Proc. Wasser enthält. Man erhält so an Ammoniak (auf Sulfat bezogen) bis über 100 Th. auf 1000 Th. Schlick. Durch Ueberleiten von Dampf während der Destillation des Schlicks wird die Ammoniakausbeute in ähnlicher Weise wie bei Wassergehalt bedeutend erhöht. Eine weitere Steigerung der Ammoniakausbeute wird dadurch erreicht, dass man dem Schlick Alkalien, alkalische Erden (Magnesia), oder deren kohlensaure Salze zusetzt, sei es ohne oder mit gleichzeitiger Benutzung von Wasser oder Dampf.

Zur Herstellung von Ammoniak wird nach P. Naef (D. R. P. Nr. 115 249) in eine Reactionskammer, am besten in einen Drehofen mit liegender oder geneigter Achse, an dem einen Ende Chlorammonium und Magnesia in bestimmtem Verhältniss dauernd eingetragen und die festen Producte, in der Hauptsache aus Magnesiumchlorid bestehend, am anderen Ende dauernd abgezogen. Um nun den Widerstand, der sich der Entwickelung des Ammoniakgases darbietet, zu vermindern, wird dauernd ein Strom eines inerten Gases entgegen der Richtung der festen Stoffe durch den Apparat geleitet. Die Wirkung dieses Gasstromes wird noch unterstützt, wenn man gleichzeitig ein ge-

ringes Vacuum im Apparat erhält. Das eben entwickelte Ammoniak ist dadurch stets in starker Verdünnung und bietet dem sich neu entwickelnden wenig oder gar keinen Widerstand. Die Ausbeute wird hierdurch wesentlich erhöht und Verluste an Ammoniak vermieden, indem der äussere Ueberdruck ein Entweichen von Ammoniak verhindert. Ausserdem aber, und das ist nicht der unwesentlichste Punkt der Erfindung, wird es durch Anwendung des inerten Gasstromes möglich, einen grossen Theil bez. alle zur Ausführung der Reaction nöthige Wärme durch dieses Gas selbst zuzuführen, indem man es in besonderen, beliebig eingerichteten Winderhitzern vor dem Eintritt in die Reactionskammer erwärmt. Dies ist insofern für den Process von grossem Vortheil, weil man nur einen einfach construirten Drehofen ohne die äussere oder innere Heizeinrichtung verwenden kann.

Zur Darstellung von Ammoniumperchlorat wird nach A. Miolati (D. R. P. Nr. 112682) Calciumperchlorat unter Berücksichtigung der für die Bildung der Chlorate und Perchlorate gegebenen Bedingungen, durch Elektrolyse einer Chlorcalciumlösung dargestellt, die nach der Umsetzung des Calciumperchlorats mit Ammoniumchlorid wieder zurückerhalten wird. — Das Verfahren gestattet also in zwei Reactionen einen vollständigen Kreislauf des Processes und zeichnet sich vor den bekannten Verfahren dadurch aus, dass es keine unverwerthbaren Nebenproducte liefert, und dass man bei seiner continuirlichen Ausführung nur einen der bei der Reaction betheiligten Körper (nämlich das Ammoniumchlorid) zu erneuern braucht, während der zweite Körper, das Calciumchlorid, stets zurückgewonnen wird und daher sozusagen nur als Sauerstoffüberträger wirkt. — Die Ausführung des Verfahrens zerfällt also in zwei getrennte Operationen. In der ersten wird durch Einwirkung des elektrischen Stromes das Chlorcalcium zu Calciumperchlorat oxydirt, in der zweiten die eingeengten Lösungen des so erhaltenen Calciumperchlorats mit concentrirter Salmiaklösung umgesetzt. Nachdem die elektrolytische Umwandlung in Calciumperchlorat vollendet ist, wird die Lösung concentrirt und mit einer gesättigten warmen Lösung der zur Umsetzung nöthigen Menge Chlorammonium behandelt (für 55 Th. $CaCl_2$, 54 Th. NH_4Cl). Das Ammoniumperchlorat, welches sich beim Abkühlen abscheidet, wird von der Flüssigkeit getrennt und weiter gereinigt; die Mutterlauge, welche das Chlorcalcium enthält, wird durch Kalk von dem Ammoniak befreit und von Neuem der Elektrolyse unterworfen. An Stelle von Calciumchlorid kann mit ungefähr gleichem Erfolge Magnesiumchlorid benutzt werden. Der Reactionsverlauf ist ein ähnlicher, d. h. zunächst wird das Magnesiumchlorid durch den elektrischen Strom in Magnesiumperchlorat oxydirt und dieses dann durch Doppelumsetzung mit Ammoniumchlorid in Ammoniumperchlorat umgewandelt, wobei Magnesiumchlorid regenerirt wird.

Zur Herstellung von Ammonsulfat empfiehlt H. Green (Gasw. 1900, 539) einen Ammoniakdestillationsapparat.

Chlornatrium und Salinenwesen.

Zur Reinigung von Salzsoole spaltet man nach Glenck, Kornmann & Cp. (D. R. P. Nr. 115677) von dem in der Soole enthaltenen Chlornatrium einen kleinen Theil (welcher der vorhandenen Kalkmenge entspricht, oder auch diese übersteigen kann) mittels des elektrischen Stromes in Chlor und Aetznatron, und leitet vor oder nach dem Filtriren des ausgeschiedenen Aetzkalkes Kohlensäure in die Soole. Durch Elektrolyse der Soole, d. h. Spaltung eines kleineren Theiles ihres Chlornatriumgehaltes in Chlor und Natrium unter strengem Getrennthalten von Anion und Kathion, wird in dieser die dem Kalkgehalt entsprechende Menge Aetznatron gebildet. Die aufzuwendende Spannung ist innerhalb weiter Grenzen ohne Belang und durchaus nicht an die Zersetzungsspannung irgend welcher gelösten Sulfate und Chloride gebunden, Bedingung ist nur, dass an der Kathode Natronhydrat gebildet wird, was im Allgemeinen bei einer Spannung, beginnend bei $2^1/_2$ Volt, stattfindet. Bei dieser Reaction fällt schon der grösste Theil des Calciums in Form von Aetzkalk aus. Ein kleiner Theil des Calciums bleibt noch in Lösung. Man kann nun entweder filtriren und durch Einleiten von Kohlensäure (Ofengase) das noch gelöste Calcium im Filtrat zur Ausfällung bringen, oder in die Soole, welche Calciumhydroxyd suspendirt enthält, Kohlensäure einleiten und so sämmtliches suspendirtes Calciumhydroxyd und das noch gelöste Calcium ebenfalls in kohlensaures Calcium überführen. Ein Ueberschuss an Kohlensäure ist wegen Bildung von löslichem doppeltkohlensaurem Kalk zu vermeiden. Wenn (nach etwa 24 Stunden) der flockige kohlensaure Kalk pulverige Beschaffenheit angenommen hat, wird die Soole durch die Filterpresse gedrückt und behufs Gewinnung von Kochsalz im Vacuum eingedampft. Das beim Verfahren nebenbei entstehende Chlor kann zu irgend welchen Zwecken verwendet werden. — Da für die Darstellung von Kochsalz im Vacuum Dampf von 100° bis 120° erforderlich ist, so erhält man durch Ueberhitzung des Dampfes (im Kessel) und darauf folgende Umsetzung in kinetische Energie letztere auf wohlfeile Weise zur Erzeugung des elektrischen Stromes. — Als Beispiel möge die Reinigung der Soole Schweizerhalle dienen. In einem passenden Gefäss wurde 1 cbm Soole Schweizerhalle während 10 Stunden einem Strom von 2 bis 4,5 Volt und 230 Ampère ausgesetzt. Die Zersetzungszelle ist so eingerichtet, dass das am — Pol sich bildende Aetznatron durch ein Diaphragma oder auf andere Weise von dem am + Pol gebildeten Chlor getrennt gehalten wird. Die Anordnung ist z. B. so getroffen, dass die Kathodenkammer von der zu reinigenden Soole durchflossen wird, und zwar mit einer solchen Geschwindigkeit, dass eine dem Kalkgehalt der Soole entsprechende bez. diese übersteigende Menge Aetznatron hier gebildet wird, während die Soole in der Anodenkammer von Zeit zu Zeit erneuert wird; das hier freiwerdende Chlor wird sogleich abgeleitet und z. B. auf Chlorkalk oder chlorsaures Calcium verarbeitet. Darauf wurde Kohlensäure

so lange eingeleitet, bis z. B. eine filtrirte Probe weder beim Einleiten von Kohlensäure noch beim Kochen eine Trübung gab. Die Soole erwies sich alsdann vollständig frei von Calciumsalzen.

Nach dem Zusatzpat. 115 678 wird auch die Magnesia dadurch entfernt, dass man eine dem Magnesiumgehalt der Soole entsprechend grössere bez. zusätzliche Chlornatriummenge zersetzt.

Salzgewinnung. Das Verfahren von G. Emilio (D. R. P. Nr. 106 967) hat den Zweck, ununterbrochen trockenes Kochsalz zu erzeugen bei möglichst schneller Verdampfung und grösster Ausnutzung der im Ofen entwickelten Wärme. Der Apparat besteht aus einem rotirenden Cylinder, der von einem in seinem Innern angebrachten, feststehenden Ofen beheizt wird. Dieser Cylinder ist von einem Gehäuse umgeben, aus dessen oberer Kappe die von dem Verdampfen herrührenden Dämpfe durch Bleirohre einer Pfanne zugeführt werden, wo sie die zu verdampfende Soole vorwärmen. Die aus dem Innern des Cylinders abziehenden Heizgase werden durch besondere Ableitungsrohre nach einem Kessel geführt, um hier zur weiteren Concentrirung der aus der oben genannten Pfanne zufliessenden vorgewärmten Soole ausgenutzt zu werden. Von hier fliesst die concentrirte Soole in eine, sich der Länge nach über den rotirenden Cylinder erstreckende Rinne, in welche ein Asbesttuch taucht, das beim Ueberlaufen der Rinne die Soole in einem dünnen Flüssigkeitsschleier auf den Cylinder überträgt, auf dem nun bei einer Temperatur von 140 bis 160° eine rasche Verdampfung stattfindet. Der auf dem Cylinder sich bildende feine Salzüberzug wird durch federnde Schabemesser continuirlich von demselben abgenommen und durch eine Förderschnecke und ein Paternosterwerk einem geeigneten Ort zugeführt.

Eindampfen von Lösungen und Gewinnung fester Stoffe daraus. Die Vorrichtung von W. Mather (D. R. P. Nr. 114 835), durch welche Lösungen möglichst schnell concentrirt, bez. feste Stoffe, Salze u. dgl. aus denselben abgeschieden werden sollen, besteht aus einem innen beheizten Cylinder, der in einer ebenfalls beheizten, mit der zu concentrirenden Lösung gefüllten Pfanne rotirt. Bei der Drehung bedeckt sich der Mantel des Cylinders mit einer Salzschicht, aus welcher das darin enthaltene Wasser verdampft ist, wenn dieselbe wieder im Troge anlangt, so dass in Folge dessen die in letzterem enthaltene Lösung mehr und mehr concentrirt wird. Dabei kann die Einrichtung derartig sein, dass die concentrirtere Lauge aus dem ersten Troge durch einen Ueberlauf nach einem zweiten geführt wird, in welchem ebenfalls ein Cylinder rotirt, und zwar kann dies beliebig fortgesetzt werden, je nach dem Concentrationsgrad, den die Flüssigkeit erhalten soll. Wenn aus der Lösung der feste Stoff gewonnen werden soll, so wird die Verdampfung so lange fortgesetzt, bis sich auf der Oberfläche eines der Cylinder eine Schicht von wasserfreiem Salz gebildet hat, worauf diese plötzlich durch einen kalten, in entgegengesetzter Richtung rotirenden Cylinder abgestreift wird. Auf letzterem erhärtet die Masse sofort und wird von demselben durch einen Abstreicher entfernt.

Verfahren zur Darstellung von Salz. Bei dem neuerdings auf der Saline zu Schönebeck eingeführten Verfahren wird die gut geklärte Schachtsoole zunächst in einer mit einer Blechhaube versehenen Rundpfanne bis zur vollendeten Ausscheidung der schwerer löslichen Nebenbestandtheile eingedampft. Hierbei setzt man zwecks Entfernung der in der Soole vorhandenen geringen Mengen schwefelsaurer Kalisalze so viel reines Chlorcalcium hinzu, dass alle in der Soole enthaltene Schwefelsäure an Kalk gebunden ist. Durch Filtration befreit man dann die Soole von den unlöslichen Bestandtheilen und kandelt sie in eine zweizöllige Rundpfanne über. Die Filtration wird in einem 2 m hohen Bottich vorgenommen, der 25 cm unter dem oberen Rande einen zweizölligen mit 24 Löchern versehenen Boden besitzt. An diese 24 Löcher sind, in den unteren Theil des Bottichs hineinhängend, 24 baumwollene, durch Kupferringe versteifte Schläuche von 1,3 m Länge derart angebracht, dass die zu filtrirende Soole von Aussen nach Innen durch die Soole treten muss und durch Aufsteigen in diesen erst in den oberen Theil des Bottichs gelangen kann. Von hier aus läuft die Soole in die zweizöllige Pfanne ab. Eine Reinigung der Schläuche erfolgt nach 7- bis 8tägigen Gebrauch in der Weise, dass man klares Wasser in umgekehrter Richtung hindurchdrückt. Hierbei fällt der anhaftende Schlamm von den äusseren Schlauchwandungen ab und wird durch eine im unteren Bottichtheile angebrachte Reinigungsöffnung, nach vorherigem gründlichem Abspritzen der Schläuche, entfernt. Nachdem die Soole in die zweizöllige Pfanne übergelassen ist, wird sie unter stetigem Umrühren mittels eines an einer senkrechten Achse angebrachten Rührwerkes bis zur Ausscheidung von Salz eingedampft. Das ausgeschlagene Salz trocknet man in Centrifugen mit minutlich 900 Umdrehungen, wobei mit der anhaftenden Soole die letzten Spuren der leicht löslichen Salze ausgeschleudert werden. Nach etwa 20 Minuten langem Centrifugiren erhält man ein fast chemisch reines Salz, welches, bis auf 1 bis 1,3 Proc. Wasser entfeuchtet, vollkommen klumpenfrei ist und sich durch ein blendend weisses, feinkörnig-krystallinisches Aussehen auszeichnet. (Z. Bergh. 1900.)

Schwefelsaures Calcium im Salzsiedeprocess. Nach H. Warth (Z. Bergh. 1900, 269) geht Gyps beim Erhitzen mit Kochsalzlösung wesentlich in Chlorcalcium über unter Bildung von Natriumsulfat.

Salinentechnik besprach A. Fürer (Berghzg. 1900, 590).

Kaliumverbindungen.

Das Verfahren zur Reinigung von Carnallit und Kainit (J. 1898, 335) wird nach W. Meyerhoffer (D. R. P. Nr. 109 101) dahin erweitert, dass auch andere Hydrate des Magnesiumchlorids verwendet werden können. Wenn z. B. bei 155° die Zusammensetzung der Schmelze etwa $MgCl_2 . 0{,}12KCl . 5H_2O$ ist, so hat

man zu einem Mol. $MgCl_2 . KCl 6H_2O$ noch 7,33 Mol. $MgCl_2 4{,}86H_2O$ zuzusetzen, um bei 155° eine Schmelze zu erhalten, welche die Zusammensetzung $8{,}33 MgCl_2 . KCl . 8{,}33 \times 5H_2O$ besitzt. Die Verunreinigungen des Carnallits, die in gewöhnlicher Hexahydratschmelze so wenig löslich sind (wie im Haupt-Patente hervorgehoben), gehen auch hier kaum merklich in Lösung.

Reinigung von Roh-Aetzalkalilaugen durch Diffusion. Die Chemische Fabrik Griesheim (D. R. P. Nr. 108 500) hat gefunden, dass unter bestimmten Bedingungen eine nahezu völlige Trennung von Aetzalkali und Salz zu erreichen ist. Es zeigte sich, dass z. B. das Verhältniss der Diffusionsgeschwindigkeiten von Alkali und Chlorid, das in verdünnten Lösungen etwa gleich 2 : 1 ist, bei zunehmender Concentration ausserordentlich wächst und bei Anwendung hochconcentrirter Lösungen etwa gleich 16 : 1 wird, wenn man nur (etwa durch Umrühren, starke Circulation oder dgl.) dafür Sorge trägt, dass die Concentration der Lauge nicht unter ein gewisses Maass herabgeht. Die Concentration der durch Diffusion in Wasser entstandenen reinen Lauge ist dabei ohne beträchtlichen Einfluss und kann die Höhe derjenigen der Rohlauge nahezu erreichen. — Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des eben Gesagten: 1. Durch Dialyse einer verdünnten Kalilauge, die im Liter enthielt: 45,4 g KOH und 0,7 g KCl (Verhältniss 100 KOH : 1,54 KCl), wurde erhalten eine Kalilauge, die im Liter enthielt: 12,7 g KOH und 0,09 g KCl (Verhältniss 100 KOH : 0,71 KCl). — 2. Durch Dialyse einer gefärbten, eisenhaltigen Rohkalilauge von 50° B., die im Liter enthielt: 750 g KOH und 12 g KCl (Verhältniss 100 KOH : 1,6 KCl), wobei deren Concentration auf 45° B. fiel, wurde erhalten eine eisenfreie, wasserhelle Kalilauge von der Zusammensetzung im Liter: 365 g KOH und 0,4 g KCl (Verhältniss 100 KOH : 0,11 KCl). — Während also bei der relativ verdünnten Lösung von 45 g im Liter bei Beispiel 1 das Gehaltverhältniss von 100 : 1,54 nur auf 100 : 0,71 herabgeht, was ungefähr dem bekannten Diffusionsgesetz entspricht, haben wir, wie Beispiel 2 zeigt, beobachtet, dass bei hohen Concentrationen, wie 750 g im Liter, das Gehaltverhältniss wider Erwarten von 100 : 1,60 auf 100 : 0,11 fällt. Aehnlich ist das Verhalten bei concentrirten Lösungen von Natriumhydroxyd, wie das folgende Beispiel zeigt. — 3. Durch Dialyse einer tiefrothen Kieselsäure-Eisen-Thonerde- und kalkhaltigen Roh-Aetznatronlauge der Leblanc-Sodafabrikation von 50° B. im Liter: 784 g NaOH, 4 g Na_2S, 6 g NaCl, 1 g Na_2SO_4 (Verhältniss 100 NaOH, 0,51 Na_2S, 0,77 NaCl, 0,13 Na_2SO_4), wobei deren Concentration auf 45° B. fiel, wurde erhalten eine Kieselsäure-Eisen-Thonerde- und kalkfreie, wasserhelle Natronlauge von 42° B. von der Zusammensetzung im Liter: 518 g NaOH, 0,15 g Na_2S, 0,2 g NaCl, Spuren Na_2SO_4 (Verhältniss 100 NaOH, 0,03 Na_2S, 0,04 NaCl, 0,00 Na_2SO_4). Durch Eindampfen dieser dialysirten Laugen und nochmaliges Dialysiren wurde der Gehalt an accessorischen Bestandtheilen auf nicht nachweisbare Spuren reducirt. Aber auch bei nur einmaligem Dialysiren können

die Verunreinigungen in der osmosirten Lauge leicht auf ein Minimum herabgesetzt werden, wenn man nur, wie bereits eingangs bemerkt, Sorge dafür trägt, dass in dem Dialysirgefäss dem Wasser in allen Stadien der Diffusion immer eine concentrirte Lauge gegenübersteht, und sich nicht an der Scheidewand zwischen Lauge und Wasser zeitweise eine verdünnte Lauge bildet, die ihrerseits wieder gegen das Wasser osmosirt. Dieses wird z. B. erreicht durch Umrühren der Aetzalkalilauge oder durch starke Circulation derselben. — Folgende Tabellen veranschaulichen die so erhaltenen Resultate: a) Angewendet wurde eine Roh-Aetzkalilauge von 50° B., die im Liter enthielt 750 g KOH und 11 g KCl (Verhältniss 100 KOH : 1,47 KCl).

Angew. KOH 50° B.		Concr. der Laugen nach dem Versche		Verhältniss von KOH : KCl in der diff. Lauge
		der angew. KOH	der diff. KOH	
100 : 1 . 47	I	47,2	7,0	100 KOH : 0,025 KCl
	II	46,5	8,7	100 : 0,034
	III	44,6	12,5	100 : 0,041
	IV	41,9	18,2	100 : 0,048
	V	45,0	30,5	100 : 0,044

In Beispiel V wurde die Kalilauge, wenn ihre Grädigkeit auf 45° gefallen war, immer durch frische 50° Lauge ersetzt. Die erhaltene 30,5° Lauge enthielt im Liter 365 g KOH und 0,16 g KCl (s. das Beispiel oben). — b) Angewendet wurde eine Roh-Aetznatronlauge von 49° B., die im Liter enthielt: 707 g NaOH, 5,1 g Na_2S, 12,2 g NaCl, 1,3 g Na_2SO_4 (Verhältniss 100 NaOH : 0,7 Na_2S : 1,70 NaCl : 0,18 Na_2SO_4). — Die Concentration dieser Lauge, welche bei dem Versuch mehrmals ersetzt wurde, fiel bei der Dialyse auf 46,5°, und es wurde eine diffundirte Lauge von 19° B. erhalten, die im Liter enthielt: 155,0 NaOH, 0,016 Na_2S, 0,042 NaCl, Spuren Na_2SO_4 (Verhältniss 100 NaOH : 0,01 Na_2S : 0,027 NaCl, 0,000 Na_2SO_4). — Die Diffusion ohne Membran führt qualitativ zu den gleichen, quantitativ zu etwas ungünstigeren Ergebnissen. Sie kann in der Weise ausgeführt werden, dass man 1. Rohlauge und Wasser (vortheilhaft von grossem Horizontalquerschnitt) vorsichtig über einander schichtet und die diffundirte Lauge nach einiger Zeit nahe über die Berührungsfläche der Rohlauge abzieht. Die die Rohlauge unmittelbar berührende Schicht der diffundirten Lauge ist am stärksten, aber am wenigsten rein, so dass man vortheilhaft einige Millimeter über der Berührungsfläche abnimmt. — Man kann auch 2. in einem Rinnensystem derart arbeiten, dass man das Wasser über die Rohlauge langsam continuirlich hinfliessen lässt und die diffundirte Lauge mittels eines im Niveau verstellbaren Horizontalspaltes in geeigneter Höhe über der Berührungsfläche beider Schichten abnimmt. — Da sich die Rohlauge auf ihrer Oberfläche verdünnt, und die verdünnte Schicht

oben lagern bleibt, so lässt man, wenn der Process ganz continuirlich gehen soll: 3. auch die Rohlauge, und zwar in entgegengesetzter Richtung unter Beibehaltung des Niveaus der Berührungsebene fliessen. Zur Erläuterung des Gesagten mögen folgende Beispiele dienen.

A. Diffusion von Natronlauge.

	Fall II. Das Wasser fliesst. Die Rohlauge fliesst nicht.			Fall III. Wasser und Rohlauge fliessen in entgegengesetzter Richtung.	
Rohlauge	I	II	III	IV	V
50° B.	Diff. Lauge 6° B.	— 13° B.	— 14° B.	— 16° B.	— 9,5° B.
Verhältniss:					
NaOH : 100	100	100	100	100	100
NaCl: 0,86	0,180	0,143	0,182	0,255	0,310
Na_2S: 0,64	0,067	0,075	0,105	0,130	0,158
Na_2SO_4: 0,20	0,000	0,000	0,060	0,084	0,162

Fall III.

Rohlauge 50° B.	VI	VII	VIII	IX
	5,0 B.	8,0 B.	13,2 B.	16,5 B.
Verhältniss:				
NaOH : 100	100	100	100	100
NaCl: 1,11	0,20	0,37	0,34	0,45
Na_2S: 0,52	0,06	0,11	0,12	0,15
Na_2SO_4: 0,40	0,06	0,10	0,11	0,13

Die Versuche 4 bis 9 lieferten ungünstigere Resultate, weil offenbar durch die vermehrte Reibung der entgegengesetzt fliessenden Schichten neben der Diffusion eine wirkliche Mischung der Flüssigkeiten einherging. Bei der Osmose von Aetznatronlauge ohne Membran sind überhaupt die Resultate schwankender, weil sie durch mancherlei Umstände, die man nicht völlig in der Hand hat, beeinflusst werden.

B. Diffusion der Kalilauge.

	Wasser und Rohlauge fliessen nicht.				Wasser fliesst, Rohlauge fliesst nicht.			
	X		XI		XII		XIII	
Vol.-Proc.	Roh-L.	Diff.-L.	Roh-L.	Diff.-L.	Roh-L.	Diff.-L.	Roh-L.	Diff.-L.
KOH	76,2	16,6	74,4	19,2	75,4	10,2	75,4	12,2
KCl	1,25	0,03	1,30	0,036	1,1	0,016	1,1	0,022
Verhältniss:								
KOH	100	100	100	100	100	100	100	100
zu KCl	1,64	0,18	2,02	0,19	1,46	0,15	1,46	0,18

Da die Dialyse von Aetzalkalien ausserordentlich rasch von Statten geht, und das Verdampfen des beim Process zugeführten Wassers nur unwesentliche Kosten verursacht, so stellt auf Grund der oben gekennzeichneten Thatsachen dieses Verfahren einen neuen und gangbaren und technisch ausserordentlich erfolgreichen Weg dar, um die Aetzalkalien im Grossen auf einfache Weise in fast vollkommener Reinheit zu erhalten, ein Erfolg, der bisher fast nur unter erheblicher Vertheuerung des Products durch Krystallisiren aus Alkohol erreicht wurde.

Zur Darstellung von Kaliumbicarbonat will M. Goldschmidt (D. R. P. Nr. 115 988) das Hydrat des Carbonats verwenden. Man erhält das Hydrat von Kaliumcarbonat, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat vorsichtig im (flachen) Kessel und, um das Zusammenbacken und Anbrennen an der Schale zu hindern, unter fortwährendem Umrühren bei gelindem Feuer so lange abdampft, bis man eine beinahe trocken erscheinende Masse erhält, welche aus einer Menge kleiner, weicher Krystalle besteht. Man entfernt dann das Gefäss vom Feuer, rührt weiter bis zum vollständigen Erkalten, wobei die Masse vollständig trocken wird, und hat alsdann das Hydrat des Kaliumcarbonats in Gestalt eines Haufwerks kleiner, leichter Krystalle unter Händen. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $K_2CO_3 + H_2O$. Dieses Hydrat nun eignet sich nach Goldschmidt vortrefflich zur Darstellung des Bicarbonats. Trotzdem es äusserlich vollkommen trocken erscheint, also weit davon entfernt ist, wie angefeuchtetes Kaliumcarbonat eine undurchlässige, teigartige Masse zu sein, enthält es gerade so viel Wasser, als zur Bildung des Bicarbonats erforderlich ist.

$$(K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2KHCO_3).$$

Es ist von ausserordentlicher Durchlässigkeit für Gase, so zwar, dass es selbst in hohen Schichten dem Durchgang der Gase einen wesentlichen Widerstand nicht entgegensetzt und bietet, der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt, dadurch, dass jeder einzelne kleine Krystall dieser Einwirkung ganz unterliegt, der Kohlensäure eine auserordentlich grosse Angriffsoberfläche. Folge dieser Eigenschaften ist, dass es die Kohlensäure schon reichlich bei gewöhnlicher Temperatur und bis zur völligen Umwandlung in Bicarbonat aufnimmt. Diese Aufnahme kann heftig gestaltet werden, wenn man das Salz oder die zur Aufnahme bestimmte Kohlensäure etwas anwärmt. Bei einer Anfangstemperatur von 60° ist die Reaction alsbald so heftig, dass sich die Masse in Folge der Reaction weit über diese Anfangstemperatur erhitzt. Diese Reaction, deren Verlauf auch durch Umrühren der Masse befördert wird, hört erst auf, wenn das letzte Molecül einfach kohlensaures Kali in zweifach kohlensaures verwandelt ist. Man erhält also nach beendeter Absorption, wenn man, was keine Schwierigkeit bietet, genügend reines Kalicarbonat verwendet hat, sofort und ohne alles Weitere ein als reines, zweifach kohlensaures Kali zu verwendendes Präparat. Es versteht sich von selbst, dass man die beschriebene Bildung von Kalium-

bicarbonat auch in mehreren hinter einander geschalteten Gefässen vornehmen kann, so dass auch, wenn in dem ersten Gefäss fast sämmtliches Carbonat in Bicarbonat verwandelt ist, die Zufuhr von Kohlensäure nicht gemässigt zu werden braucht. — Durch diese Art der Herstellung des Bicarbonats sind also nicht allein die Schwierigkeiten der Absorption, sondern auch die Schwierigkeiten der Reindarstellung des zweifach kohlensauren Kalis umgangen, Schwierigkeiten, die dadurch hervorgerufen werden, dass eine Lösung von zweifach kohlensaurem Kali sich ausserordentlich leicht beim Erwärmen zersetzt und in einfach kohlensaures Kali verwandelt wird. Man erhält eben in dem Absorptionsgefäss direct reines Kaliumbicarbonat. Die Darstellung des Kaliumbicarbonats kann mit Hilfe des Kaliumcarbonathydrates nicht nur mit reiner Kohlensäure, sondern auch mit stark oder schwach Kohlensäure haltenden Gasgemengen, wie Generator-, Ofen-, Quellgasen u. dgl., sehr leicht bewirkt werden. Lässt man kohlensäurehaltiges Gas, sei es arm an Kohlensäure, wie atmosphärische Luft, sei es reich daran, wie Generatorgase, durch entsprechende, mit Kaliumcarbonathydrat gefüllte Behälter streichen, so bleibt alle vorhandene Kohlensäure in diesen in der Form von Bicarbonat zurück und die entweichenden Gase sind absolut kohlensäurefrei.

Kalibestimmung in den Kalisalzen bespricht H. Neubauer (Z. anal. 1900, 481).

Soda, Natron.

Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien von D. Peniakoff (D. R. P. Nr. 108835) besteht darin, dass Calciumaluminat mit geeigneten Alkalisalzen (Carbonaten, Bicarbonaten, Sulfaten) zu löslichem Alkalialuminat und un- bez. schwerlöslichen Kalksalzen umgesetzt, das so gewonnene Alkalialuminat darauf mittels Aetzkalkes in Alkalilauge und unlösliches Calciumaluminat verwandelt, die Alkalilauge vom Calciumaluminat getrennt und wie üblich concentrirt, das Calciumaluminat hingegen wieder in den Process zurückgeführt wird. Das Verfahren beruht auf folgenden Reactionen (wobei der Einfachheit halber als Beispiel Monocalciumaluminat geschrieben wird):

$$\text{I.} \quad CaO \,.\, Al_2O_3 + Na_2CO_3 = \underbrace{CaCO_3}_{\text{unlöslich}} + \underbrace{Na_2O \,.\, Al_2O_3}_{\text{löslich.}}$$

$$\text{II.} \quad Na_2O \,.\, Al_2O_3 + Ca(OH)_2 = \underbrace{2NaOH}_{\text{löslich}} + \underbrace{CaO \,.\, Al_2O_3}_{\text{unlöslich.}}$$

Mit anderen Erdalkalisalzen (Strontiumaluminat, Baryumaluminat) lässt sich wohl die erste Reaction verwirklichen, nicht aber die zweite, da Strontium- und Baryumaluminat in Wasser löslich und mithin von der Aetzalkalilauge nicht zu trennen sind. — Die Reactionen zwischen Calciumaluminat (Bicalciumaluminat) und Alkalibicarbonat und Sulfat verlaufen in ähnlicher Weise wie mit Carbonat, etwa den folgenden Gleichungen gemäss:

$$2CaO . Al_2O_3 + 2NaHCO_3 = Na_2O . Al_2O_3 + 2CaCO_3 + H_2O,$$
$$Na_2O . Al_2O_3 + Ca(OH)_2 = Al_2O_3 . CaO + 2NaOH$$

und

$$CaO . Al_2O_3 + Na_2SO_4 = Na_2O . Al_2O_3 + CaSO_4,$$
$$Na_2O . Al_2O_3 + Ca(OH)_2 = Al_2O_3 . CaO + 2NaOH.$$

Jedoch ist zu bemerken, dass die Reaction zwischen Calciumaluminat und Alkalisulfat nicht so glatt wie mit Alkalicarbonat verläuft und dass, um gute Ausbeute zu erzielen, es nöthig ist, mit verdünnten Lösungen unter starkem Kochen zu arbeiten. Das Kochen unter einem geringen Ueberdruck befördert ebenfalls die Reaction.

Darstellung von Alkalicarbonat aus Alkalimetasilicat. A. Mols und D. Crispo (D. R. P. Nr. 116575) haben gefunden, dass man die Umsetzbarkeit der Alkalisilicate mit kohlensaurem Kalk zu kohlensaurem Alkali in technisch befriedigender Weise nutzbar machen kann, wenn man zur Umsetzung die Metasilicate und zwar in der Art verwendet, dass man sie in Gestalt einer concentrirten, etwa 40° B. zeigenden Lösung bei Siedetemperatur mit dem Calciumcarbonat reagiren lässt. Versetzt man eine Alkalimetasilicatlösung von angegebener Concentration und Temperatur mit Calciumcarbonat, so erstarrt das Gemisch rasch zu einer zerreiblichen Masse. Man zerstört diese und erhitzt sie zur Vervollständigung der Reaction über 100°. Hiernach laugt man mit warmem Wasser aus und erhält eine concentrirte, krystallisationsfähige Lösung von Alkalicarbonat, während das gebildete Calciumsilicat als unlöslicher Rückstand zurückbleibt. Alkalipolysilicate, welche sich als solche zur Umsetzung mit Calciumcarbonat nicht eignen, können dadurch reactionsfähig gemacht werden, dass man ihnen vor dem Zusatz des Calciumcarbonates den Kieselsäureüberschuss durch Behandlung mit Aetzkalk entzieht.

Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien, alkalischen Erden oder deren Aluminaten von F. Projahn (D. R. P. Nr. 112173) ist dadurch gekennzeichnet, dass die betreffenden schwefelsauren Salze, event. unter Zuschlag von thonerdehaltigen Substanzen, bei Luftabschluss mit einem gediegenen Metall erhitzt werden. Der chemische Process verläuft wahrscheinlich im Wesentlichen im Rahmen nachstehender Formeln:

$$Na_2SO_4 + 3Fe = Na_2O + FeS + Fe_2O_3$$
$$\text{wahrscheinlich} = (Na_2O . Fe_2O_3) + FeS.$$

Tritt Thonerde hinzu, so entstehen Aluminate:

$$Al_2O_3 + Na_2SO_4 + 3Fe = 2AlNaO_2 + FeS + Fe_2O_3$$

oder auch:

$$2Al_2O_3 + 3Na_2SO_4 + 9Fe = Al_4Na_6O_9 + 3FeS + 3Fe_2O_3.$$

Selbstverständlich ist das Verhältniss der Rohstoffe nicht an diese Formeln gebunden; es kann nach der Beschaffenheit der Rohstoffe, sowie gemäss den praktischen Erfahrungen variiren. — Das Verfahren lässt sich auch auf die Salze der alkalischen Erden anwenden. — Die Ausführung des Verfahrens geschieht z. B. zur Darstellung von Aetznatron

durch Glühen eines Gemisches von Natriumsulfat und Eisenpulver in einem geeigneten Ofen. Die Reaction tritt schon bei Dunkelrothglut ein. Sie verläuft schnell und unter Freiwerden beträchtlicher Wärmemengen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und alsdann Lauge wie Rückstand nach bekannten Verfahren weiter verarbeitet.

Verfahren zur Verwerthung der Calciumcarbonat-Rückstände bei der Aetzalkalifabrikation von H. E. Stürcke (D. R. P. Nr. 111826) ist dadurch gekennzeichnet, dass man zu dünner Milch geschlämmten Rückstand einer mechanischen Reinigung derart unterwirft, dass er durch feine Siebflächen von 40 bis 80 Maschen auf 1 cm Länge zweckmässig von unten nach oben oder bei rotirenden Sieben von aussen nach innen zu treten veranlasst wird, wodurch die Verunreinigungen abgeschieden werden und das Carbonat in der Schlämmflüssigkeit verbleibt, aus der es als feines, reines, weisses, amorphes und unfühlbares Pulver gewonnen werden kann.

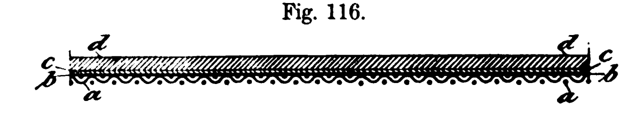
Alkali und Chlor durch Elektrolyse.

Diaphragmen aus nitrirten Geweben. Nach Eschellmann (D. R. P. Nr. 107050) haben sich die nach Pat. 58133 hergestellten nitrirten Gewebe nicht gut gehalten. Nach kurzem Gebrauch zeigten sich in jedem der benutzten Gewebe Stellen, die so stark beschädigt waren, dass das ganze Tuch gebrauchsunfähig wurde. Es bildeten sich Löcher, die den Flüssigkeiten und Gasen den Durchgang gestatteten, so dass die Trennung entsprechend unvollkommen und damit die Elektrolyse unmöglich wurde. Die Ursache besteht in der ungleichmässigen und ungleichförmigen Nitrirung der Tücher. In Erkenntniss dieser Sachlage sucht das Pat. 88681 diese Uebelstände dadurch zu vermeiden, dass es nicht das fertige Gewebe, sondern die dazu zu verwendenden Fäden nitrirt, also das Diaphragma durch Verweben nitrirter Fäden herstellt. Wenn nun auch durch diese Ausführung eine grössere Haltbarkeit erzielt werden könnte, so stellen sich doch der Herstellung von Geweben aus nitrirten Fäden derartige Schwierigkeiten entgegen, dass man sie beinahe als unmöglich bezeichnen muss. Diese nitrirten Fäden sind so feuergefährlich, dass ihre Verwebung zu Tüchern als eine geradezu lebensgefährliche Arbeit bezeichnet werden darf. — Es wurde nun gefunden, dass man aus den Geweben selber elektrolytische Diaphragmen von grosser Dauerhaftigkeit bei hinreichender Elasticität dadurch herstellen kann, dass man dem Gewebe vor dem Nitriren den Fettgehalt möglichst entzieht, wodurch man die Bedingung einer überall gleichmässigen Einwirkung der Nitrirungsmittel schafft, und sodann die Nitrirung gemäss Pat. 72969 ausführt, jedoch mit solcher Regelung der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure, dass das Gewebe oberflächlich in Mononitrocellulose umgewandelt wird. Es bleibt hierdurch dem Gewebe die innere Festigkeit gewahrt, während ihm andererseits durch die gleichmässige Nitrirung eine hohe Widerstandsfähigkeit in allen Punkten

der Oberfläche gleichförmig ertheilt wird. Ausserdem sind die verbesserten Diaphragmen erheblich weniger feuergefährlich. — Zur Entfettung kann man alle bekannten Entfettungsmittel benutzen, Benzin, alkalische Laugen u. s. w. Am zweckmässigsten haben sich alkalische Laugen erwiesen, indem sie zugleich auch incrustirende Substanzen und andere Verunreinigungen mit herausnehmen. — Die Tücher werden einige Stunden lang mit Soda gekocht und nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen etwa 2 Stunden lang in kalte Salpetersäure von 46 bis 48 Proc. eingelegt; die so hinreichend mit Salpetersäure imprägnirten Tücher bringt man dann in kalte concentrirte Schwefelsäure, in welcher man sie etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunde liegen lässt. Hiernach entsäuert man sorgfältig durch Waschen in viel Wasser. Die hiernach gebrauchsfähigen Diaphragmen werden mit 50proc. Wasser bis zum Gebrauch aufbewahrt. Die in dieser Weise hergestellten Diaphragmen haben sich nach monatelangem Gebrauch noch als vollkommen gebrauchstüchtig erwiesen.

Diaphragmenelektrode. Nach J. Hargreaves (D. R. P. Nr. 111 289) wird das Diaphragma aus zwei Schichten gebildet, welche durch eine dritte Schicht mit der Elektrode verbunden werden. Bei der Herstellung dieser Diaphragmenelektrode wird das Drahtnetz *a* (Fig. 116) auf einem geeigneten Rahmen fest ausgestreckt und mit einer breiartigen, porösen oder schwammigen Substanz *b*, wie z. B. Thon oder Papier,

Fig. 116.



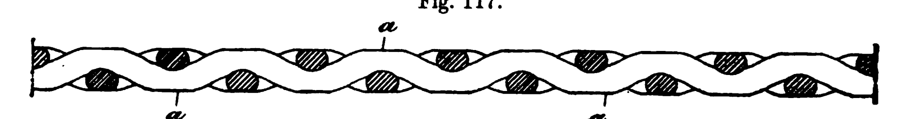
bedeckt, welche geeignet ist, für einige Zeit eine haltbare Schicht zu bilden. Das harte und dichte Material *c* wird alsdann auf die Oberseite dieser Substanz aufgebracht. Gewünschtenfalls kann als Kathode auch perforirtes Metall benutzt werden. Da das harte und dichte Material dem elektrischen Strom einen hohen Widerstand entgegensetzt, empfiehlt es sich, dasselbe so dünn als möglich herzustellen. Wenn auch für die Herstellung des Diaphragmas die Anwendung eines bestimmten Materials für den harten und dichten Theil des Diaphragmas nicht maassgebend ist, so mag doch bemerkt werden, dass Portlandcement für diesen Zweck sich in vielen Fällen als geeignet erwiesen hat. Der Cement wird vortheilhaft in einer solchen Consistenz angewendet, dass er mit Hilfe einer Bürste oder Kelle in Form eines dünnen, aber vollkommen zusammenhängenden Ueberzuges aufgebracht werden kann, jedoch kann er auch in Pulverform auf die poröse oder schwammige Substanz ausgebreitet und dann mit Hilfe eines nassen Pinsels zur Erhärtung gebracht werden. Nach der Aufbringung dieses Ueberzuges aus hartem und dichtem Material *c* wird eine Decke *d* aus weichem und porösem Stoff, z. B. Asbest, Schlackenwolle, Thon oder dgl., auf diesen Ueberzug aufgebracht.

In der Praxis hat sich ein Material aus Asbest und Kalk, der durch Sättigung mit einer Natriumsilicatlösung gehärtet wird, als vortheilhaft erwiesen. Sobald diese Diaphragmen in den Zellen der sogenannten horizontalen Form benutzt werden sollen, kann die Decke *d* aus losem Asbestbrei oder einem leichten amorphen Niederschlag (z. B. Magnesiumsilicat) bestehen. In manchen Fällen kann man diese Materialien in solcher Menge benutzen, dass dadurch der Raum zwischen dem Diaphragma und der Anode ausgefüllt wird. — Eine derartige Diaphragmenelektrode zeigt namentlich durch die Anordnung der porösen, schwammigen oder plastischen Schicht *b*, welche nur zeitweise widerstandsfähig ist, einen nicht zu unterschätzenden Vortheil. Sobald nämlich dieses entfernbare Material nachträglich entfernt ist, besitzt zwar das Diaphragma die äusseren Conturen der Kathode, aber es bildet sich ein gewisser Zwischenraum, der mit Flüssigkeit (Elektrolyt) durch capillare Attraction gefüllt ist; es wird hierdurch genügend freier Durchgang für Wasser aus dem condensirten Dampf geschaffen, der zur Beseitigung der Alkalilösung benutzt wird. Wo dieser freie Durchgang zum Wegwaschen nicht vorhanden ist, geht die starke Alkalilauge in Folge von Osmose in den Anodenraum, wo sie Chlorate bildet und die Kohlenanode zerstört; hierdurch wird Kohlensäure gebildet, die sich mit dem Chlor vermischt. Das in dem Kathodenraum befindliche Alkali wird ebenfalls verschlechtert, weil das Salz, welches in Folge der Osmose von dem Anodenraum in den Kathodenraum tritt, sich mit Alkali mischt, wodurch das gewonnene Product weniger rein und in geringerer Ausbeute gewonnen wird. — Der Zweck der weichen, schwammigen, porösen inneren Lage des eigentlichen Diaphragmas ist der, das Alkali festzuhalten, welches durch Osmose in die Anodenzelle zurückgelangt, und seine leichte Vermischung mit dem in der Anodenzelle vorhandenen Elektrolyten zu verhindern, so dass die osmotische Thätigkeit des Diaphragmas zuerst auf dieses Alkali wirkt und es zu der Kathodenseite des Diaphragmas zurückbringt, und zwar unabhängig von der elektrolytischen Osmose. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass die einfache Osmose mit gleicher Leichtigkeit das Alkali von dem Kathodenraum zu dem Anodenraum und umgekehrt führt, und dass diese Wirkung stets vor sich geht, gleichgültig, ob eine elektrolytische Thätigkeit vorhanden ist oder nicht; es muss daher Alles, was die Entfernung des Alkalis von der Kathodenseite des Diaphragmas erleichtert, unter sonst gleichen Verhältnissen die Reinheit des Productes erhöhen. — Um eine leichte Entfernung der Producte der elektrolytischen Zersetzung von der Kathodenoberfläche zu ermöglichen, kann man auch zweckmässig auf der Kathode vor ihrem Gebrauch einen Metalloxydniederschlag erzeugen oder auch die Oberfläche dieser Kathode mit einer dünnen Schicht einer löslichen Substanz bedecken, welche nach ihrer Auflösung einen kleinen Zwischenraum zwischen dem Diaphragma und dem die Kathode bildenden Drahtnetz freilässt. Der Metalloxydniederschlag wird durch den elektrischen Strom zu Metall reducirt und erzeugt auf der Kathode einen rauhen oder

schwammartigen Ueberzug, welcher die Wirkung der Kathode kräftiger und schneller gestaltet, das Entweichen des Wasserstoffs erleichtert, die Polarisation verringert und eine grössere Kathodenoberfläche in Berührung mit der Flüssigkeit hält. Die Anoden können hierbei derart angeordnet werden, dass sie eine Art Rost bilden, auf welchem oder gegen welchen das zu zersetzende Salz ruht.

Drahtgewebekathode. Nach J. Hargreaves (D. R. P. Nr. 109 485) soll durch diese Kathode für elektrolytische Zellen, durch welche die Alkaliherstellung wirksamer gemacht und eine grössere Reinheit des Productes erzielt werden. Bei dem Hargreaves-Bird-Verfahren besteht die Kathode in den elektrolytischen Zellen, wie solche gewöhnlich zur Zersetzung von Salzen angewendet werden, meist aus geflochtenem Draht oder Drahtnetzgewebe und berührt ein poröses Diaphragma. In Folge der Unebenheit der Oberfläche der Kathode (herrührend von den Kreuzungsstellen des Drahtnetzes) ist die freie Oberfläche des Diaphragmas gross genug, um eine genügende Arbeit zu erzielen, während die mit dem Diaphragma in Berührung befindliche Oberfläche der Kathode zu klein ist; die Reinheit des Productes wird nachtheilig beeinflusst. Um die Berührung zwischen der Kathode und dem Diaphragma vollständiger zu gestalten, wird die Drahtnetzkathode gewalzt, so dass die vorspringenden Drahttheile an den Kreuzungsstellen abgeflacht werden, wie aus der Fig. 117 bei *a* ersichtlich ist. Durch dieses Verfahren ist eine grössere Berührungsfläche zwischen der

Fig. 117.



Kathode und dem Diaphragma hergestellt und sind die Zwischenräume, an welchen der Strom unwirksam ist, entsprechend vermindert. — Für den richtigen Verlauf des Processes ist es nothwendig, dass ein Theil der Oberfläche des Diaphragmas von der Kathode unbedeckt oder ausser Berührung mit ihr sei, damit die Gase, Dämpfe und Waschwasser zur Oberfläche des Diaphragmas gelangen können; bei Gebrauch der neuen Drahtnetzkathode besitzt diese Oberfläche jene Eigenschaft in hohem Maasse. Durch Anwendung der verbesserten Kathode ist die mit dem Diaphragma in Berührung befindliche Oberfläche vergrössert, der Durchgang der Gase, Dämpfe und Waschwasser jedoch nicht ungebührlich verhindert. In Folge der vergrösserten Kathodenoberfläche ist der Widerstand des Stromes vermindert und die elektrische Osmose vergrössert. Die Graham'sche Osmose (welche den Durchgang von unzersetztem Elektrolyt durch das Diaphragma gestattet) wird gleichzeitig verringert. Folglich erhöht sich die Reinheit des Productes, da weniger unzersetzter Elektrolyt durch das Diaphragma in den Kathodenraum fliesst.

Elektrolyse von Salzlösungen. Nach J. Hargreaves (D. R. P. Nr. 113 055) soll das früher (J. 1894, 391) beschriebene Verfahren durch folgende Einrichtung verbessert werden. In dem Kathodenraum *a* (Fig. 118 u. 119) ist eine Reihe von Streifen *b* aus Kupfer oder einem anderen geeigneten Metall derart angeordnet, dass sie von der

Fig. 118.

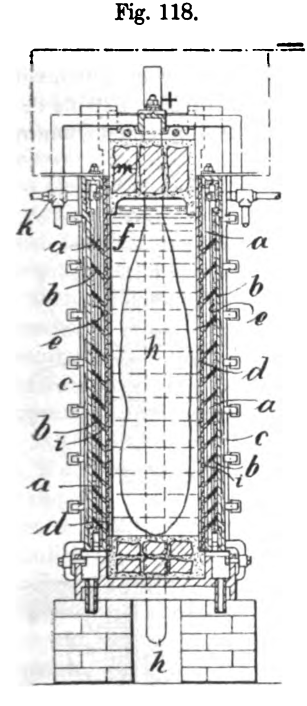
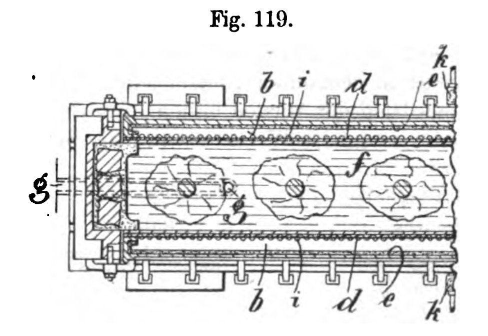


Fig. 119.



Wandplatte *c* nach der Kathode *d* zu abwärts geneigt sind. Diese Streifen veranlassen den condensirten Dampf oder die sonstige im Kathodenraume gebildete Flüssigkeit nach der Oberfläche der Kathode zu fliessen und das Alkali, sobald es auf dieser Oberfläche der Kathode und des Diaphragmas gebildet ist, vollständig und äusserst schnell fortzuwaschen. Um diese schrägen Streifen an der Wandplatte in ihrer Lage zu halten, werden sie in Kitt oder Cement *e* eingebettet, welcher ausserdem als Wärmenichtleiter dient und so Wärmeverlust aus der Zelle verhindert. Die schrägen Streifen *b* dienen auch dazu, die Kathode *d* in dichter Berührung mit dem Diaphragma zu halten. Die unteren Kanten *i* dieser schrägen Streifen sind mit geeigneten Auszahnungen oder Oeffnungen versehen, damit der Dampf und die Gase freien Durchtritt zur Oberfläche der Kathode haben. Mit Hilfe der Injectoren *k k* wird Kohlensäuregas und Dampf in die Kathodenräume *a a* eingeführt. Die angereicherte Salzlösung tritt durch Rohr *g* unten in die Anodenkammer *f*; die ausgebrauchte Lösung geht mit dem Chlor durch ein Rohr *h*, welches bis an den Flüssigkeitsspiegel reicht, von dem Anodenraume nach einem Behälter, wo das Gas von der Flüssigkeit getrennt und diese wieder mit Salz angereichert wird. — Um die Berührung zwischen der Kathode und dem Diaphragma vollständiger zu gestalten, kann die Drahtnetzkathode gewalzt werden, so dass die vorspringenden Drahttheile an den Kreuzungsstellen abgeflacht werden (vgl. Pat. 109 485).

Bei der Elektrodeneinrichtung der General Elektrolytic Parent Comp. (D. R. P. Nr. 114193) wird der Stromschluss zwischen dem aus Metall oder anderer Masse bestehenden Leiter und den Anoden durch Klötze aus Kohle oder anderer leitender, durch den Elektrolyten nicht angreifbarer Masse gesichert. Diese Klötze werden durch ein den Leiter umgebendes Gehäuse hindurchgeführt und durch Bolzen mit Muttern oder dergl. Vorrichtungen gegen den Leiter angepresst. Die Anoden werden mittels Bolzen oder in anderer gewünschter Weise an genannten Klötzen befestigt. Letztere können, wenn gewünscht, einen Theil der Anoden bilden. Der Leiter aus Metall *a* (Fig. 120 bis 123) ist in geeigneter Weise an die eine Stromschlussklemme einer Dynamo-

Fig. 120.

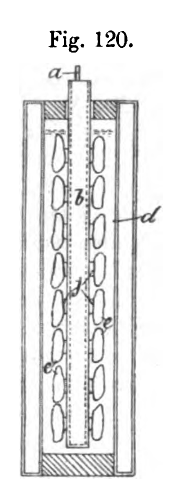


Fig. 121.

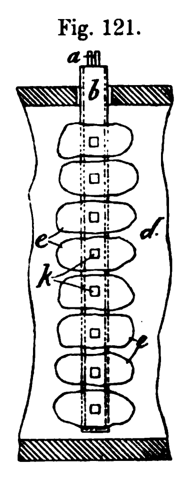


Fig. 122.

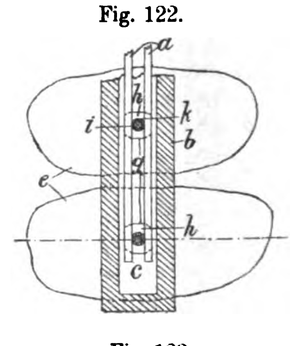
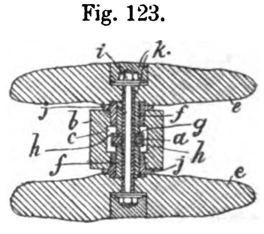


Fig. 123.



maschine oder einer anderen Elektricitätsquelle angeschlossen; *b* ist das Gehäuse oder der Behälter aus nicht leitender Masse, am besten aus Portlandcement, welcher den Leiter umgibt. *c* ist ein Raum zwischen dem Leiter und dem Gehäuse, welcher mit Oel oder einer anderen, mit dem Elektrolyten in der Zelle *d* sich nicht vermischenden Flüssigkeit oder Lösung angefüllt wird. — Die mit der elektrolytischen Lösung in Berührung tretenden Kohleanoden sind mit dem Leiter *a* durch Kohleklötze *f* verbunden, welche mit dem einen Ende gegen die Anoden und mit dem anderen Ende gegen den Leiter *a* oder gegen an diesem Leiter befestigte Unterlegscheiben *h* anliegen. Letztere sind am besten aus weichem Metall hergestellt, so dass die Klötze *f* dicht in dasselbe eingebettet sind. *i* sind Schraubenbolzen, mittels welcher die Anoden dicht gegen die Klötze *f* und letztere gegen den Leiter oder die Unterlegscheiben *h* angepresst werden, so dass ein guter elektrischer Stromschluss vom Leiter durch die Klötze hindurch nach den Anoden gesichert

ist. Die Klötze *f* werden mittels Kitt *j* in dem Gehäuse *b* festgehalten. Die Schraubenbolzen *i* sind mit Isolirmasse *k* überzogen, um sie gegen die Einwirkung des Elektrolyten zu schützen und um auch zu verhüten, dass sie als Stromleiter dienen, wobei die genannten Bolzen zerfressen werden würden. Durch diese Art der Befestigung können abgenutzte Anoden schnell weggenommen und neue eingesetzt werden. Die Schraubenbolzen können selbst, wenn erwünscht, aus nichtleitender Masse sein und brauchen in diesem Falle nicht isolirt zu werden. Der Stand des Oeles oder der Flüssigkeit in dem Gehäuse *b* wird so viel über dem Stand des Elektrolyten gehalten, dass der hydrostatische Druck dieses letzteren und sein Bestreben, durch das Gehäuse *b*, die Kohleanode *e* und die Kohleklötzchen *f* hindurch sich auszubreiten, durch den hydrostatischen Druck des Oeles ausgeglichen wird. Dadurch wird vermieden, dass der Elektrolyt an den Leiter *a* oder an die Verbindungsstelle *g* der Klötze *f* mit dem Leiter herantritt. Das Ausbreiten des Oeles durch die Klötze *f* verschlechtert die Leitungsfähigkeit der letzteren nicht. Die Kohleklötzchen können vor ihrem Einsetzen mit Oel gesättigt werden. Nach Versuchen wird bei der elektrolytischen Behandlung von Salzwasser zweckmässig Harzöl mit einer gewissen Menge aufgelöstem Harz als Einfüllmasse für das Gehäuse verwendet, insofern dasselbe im kalten Zustande nahezu fest wird.

Das Elektrodensystem von R. Eycken, Ch. Leroy und R. Moritz (D. R. P. Nr. 114 391) soll grosse Vortheile vor allen bisher bekannten besitzen. Bis jetzt war (angeblich) kein Apparat im Stande, eine so hohe Ausbeute zu geben, wie der vorliegende. Elektrolysirt man nämlich Chlornatriumlösung im vorliegenden Apparat, so erhält man eine Ausbeute von 320 g Natriumhydrat (NaOH) in Form einer aus dem Elektrolysator strömenden Lösung mit 100 g NaOH im Liter, für jede Kilowattstunde innerhalb des Elektrolysators, und zwar bei industriellem Betrieb. — Die Elektrodensysteme bestehen aus zwei Theilen, von denen der eine als Träger für den anderen dient, welch letzterer die eigentliche Elektrode ist. Der Träger ist aus irgend einem Körper oder einer Masse, welche der Wirkung der Anoden- bez. Kathodenflüssigkeit und der entstehenden Producte widersteht, hergestellt. Dieser Träger (Fig. 124 bis 126 S. 353) besteht aus einer Platte, vorzugsweise von rechteckiger Form, welche oben und unten Kanäle *b* und *c* besitzt, die mit einander durch Auskehlungen *i* verbunden sind. Diese Auskehlungen können irgend eine Form haben: entweder zickzackförmigen, gewellten oder viereckigen Schnitt. Die Kanäle sind mit dem äusseren Behälter durch Tubulirungen *d* und *e* verbunden, und zwar dient die untere Tubulirung zum Eintritt der zu elektrolysirenden Lösung und die obere zur Entfernung der Gase und der elektrolysirten Lösung. Die Elektrode ist dicht gegen den Träger gedrückt und besteht aus einem Drahtnetz *gg*, welches mit der Elektricitätsquelle in Verbindung steht, z. B. durch eine Metallplatte *f*, an welche das Drahtnetz gelöthet ist, oder, wenn der Träger selbst Elektricitätsleiter ist, durch den Träger.

In diesem Falle ist die Elektrode auf den Träger geschraubt oder genietet oder auch einfach gedrückt; der Träger bekommt dann die elektrische Verbindung. Dies kann z. B. der Fall sein, wenn die Elektrode als Kathode dient und der Träger aus Gusseisen hergestellt ist. — Bei Elektroden aus Drahtnetz mit dickem Schuss kann man die Auskehlungen im Träger weglassen, die Kanäle aber bleiben (Fig. 127); der Flüssigkeitsdurchgang ist in diesem Falle genügend ohne Auskehlungen. — Das Drahtnetz kann auch, wenn nöthig, durch ein gelochtes, gewelltes Blech ersetzt werden. Auch kann eine Art Drahtnetz aus Kohlenstäben und Asbestbändern gebildet werden; ein solches System aus hölzernem Träger und Kohlenelektrode ist in Fig. 129, 130 und 136 abgebildet. Die Kohlenstäbe selbst reichen durch den Rand der Platte nach oben hindurch, gehen aber nicht ganz bis unten im Rahmen. Ein Asbest- oder Gummiring *p* (Fig. 136) dichtet jede Gasöffnung nach oben ab. Die Asbestbänder haben den Zweck, einen Bruch der Kohlenstäbe zu vermeiden. Bei Benutzung gewisser Diaphragmen aus präparirter Asbestpappe können diese Bänder weggelassen werden, die Kohlen werden dann durch das Diaphragma selber gehalten. Die elektrische Verbindung wird oben auf den Köpfen der Kohlenstäbe gemacht. Ferner ist in *s* (Fig. 129) Raum gelassen, um ein Zurücktreten der elektrolysirten Flüssigkeit und der Gase nach dem Kanal *b* zu gestatten. — Die Platte der Träger ist mit einem flachen Rande *a* (Fig. 124 und 129) umgeben, auf welchen die Verbindung der Diaphragmen gedrückt wird, so dass man aus zwei Trägerplatten, gedrückt auf ein Diaphragma und umgeben durch die U-förmige Verbindung, einen wasserdichten Kasten erhält, der in zwei Theile durch das Diaphragma getheilt ist. Fig. 132, 133, 134 und 135 zeigen einen so erhaltenen Elektrolysator, wie er z. B. zur Elektrolyse von Chlornatrium dient. Fig. 132 ist eine Vorderansicht, Fig. 133 eine Seitenansicht, Fig. 134 ein Schnitt durch *C-D*, Fig. 135 ein Schnitt durch *A-B* der Fig. 132. — Wie aus den Figuren ersichtlich, besteht ein einfacher Elektrolysator aus drei Theilen: zwei Elektrodensystemen und einem Diaphragma, alles mittels Bolzen zusammen gedrückt. — Im Schnitte 134 ist der rechte Theil die Kathode, der linke die Anode. Die Kathode besteht aus einem Träger *A* aus Gusseisen oder Steinzeug mit unterem Kanal *c*, oberem Kanal *b* und Auskehlungen *i*, die Elektrode *g* besteht aus einem eisernen Drahtnetz, dessen oberer Theil an eine Kupferplatte *f* gelöthet ist. Die Kupferplatte ist mit dem negativen Pol verbunden. Die in Fig. 132 sichtbare Tubulirung *d* dient zum Eintritt der Kathodenflüssigkeiten (Chlornatriumlösung) und Tubulirung *e* zum Austritt des Wasserstoffes und der elektrolysirten, Natriumhydrat enthaltenden Chlornatriumlösung. Das positive Elektrodensystem besteht in gleicher Weise aus dem Elektrodenträger *B* aus Holz oder Steinzeug oder irgend einem anderen, dem Chlor widerstehenden Material, wie z. B. emaillirtem Gusseisen, ebonitirtem Eisen u. s. w. Die Kohlenstäbe *g'* dienen als Elektroden, sie gehen oben durch den Trägerrahmen hindurch und erhalten dort die positive Verbindung. — Kanal *c'* dient

zum Eintritt der Chlornatriumlösung und Kanal *b'* zur Sammlung derselben Lösung nach Durchgang durch die active Zone. Tubulirung *e'* dient zur Ableitung der Gase und Anodenflüssigkeiten (Chlor und Chlor-

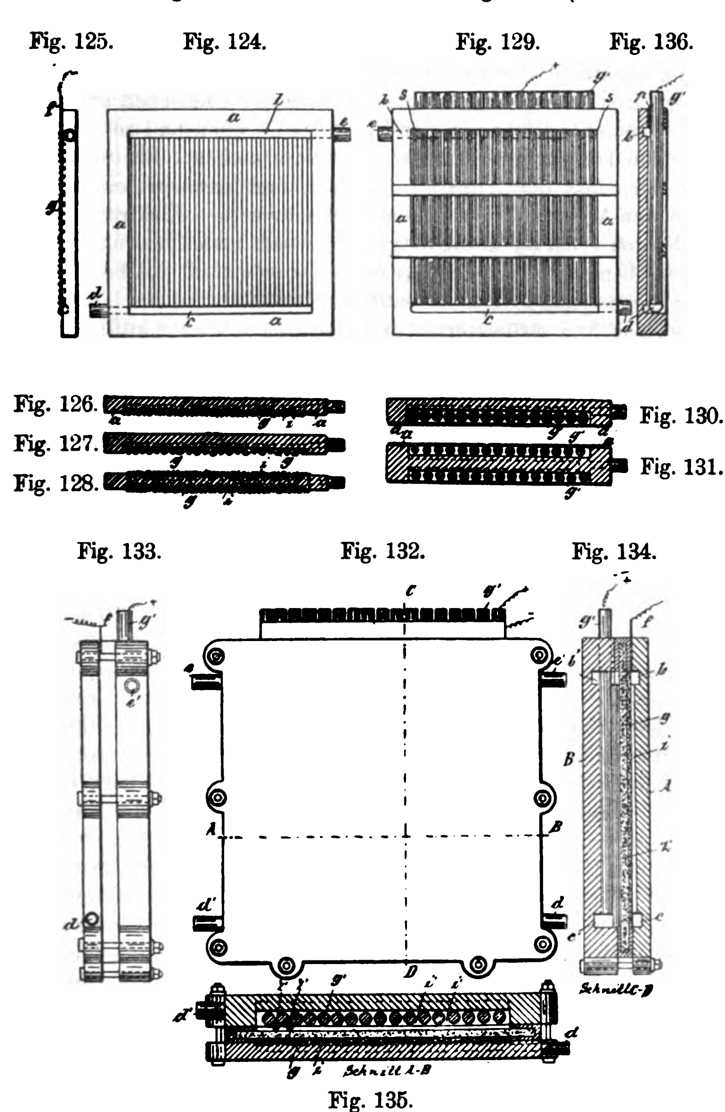


Fig. 125. Fig. 124. Fig. 129. Fig. 136.

Fig. 126. Fig. 127. Fig. 128. Fig. 130. Fig. 131.

Fig. 133. Fig. 132. Fig. 134.

Fig. 135.

natriumlösung). Um die Aushöhlungen *i'* (Fig. 135) besser zu füllen — dies ist eine Hauptbedingung, um gute Ausbeute zu erhalten —, füllt man sie mit Kohlenstäben *z'*, die nicht ganz bis oben im Rahmen reichen;

sie werden dann durch das Diaphragma leicht gegen die Kohlen *g'* gedrückt und wirken dann ebenfalls als Elektrode. Diese Kohlenstäbe *x'* können durch zerbrochene Kohlenstabstücke, z. B. Lichtkohlenstücke, gebildet sein. — In einem auf diese Weise erhaltenen Elektrolysator ist so wenig Flüssigkeit wie möglich enthalten, um eine relativ schnelle Circulation im Elektrolysator zu erzielen, und nur durch grosse Geschwindigkeit der Circulation der Flüssigkeit von unten nach oben erreicht man, dass die Gastheile leicht von der Elektrode abgehen und so kein Hinderniss für den Durchgang der Elektricität verursachen. Ein weiterer Vorzug ist der, dass der Apparat billig ist, und das wird erreicht durch vorliegenden Apparat, bei welchem man sehr grosse Elektrodenfläche bei wenig Kosten erhalten kann, besonders wenn man Holz und Gusseisen als Träger benutzt. Das Diaphragma ist gewöhnlich aus besonders präparirter Asbestpappe und Asbesttuch hergestellt; diese Diaphragmen lassen sich nicht zertrümmern, noch zerreissen, da sie auf ihrer ganzen Oberfläche beiderseits durch die Elektrode selbst gehalten werden. — Selbstverständlich können, wie die Fig. 128 und 131 zeigen, die Elektrodenträger doppelseitig wirken, und man kann so zusammengesetzte Elektrolysatoren erhalten, die sehr wenig Platz einnehmen und doch äusserst grosse Elektrodenoberfläche besitzen. Aus diesen Elektroden können Elektrolysatoren für die Elektrolyse jeder Lösung zusammengestellt werden, so lange keine Ausscheidung fester Körper stattfindet.

Bei der Elektrolyse von Alkalisalzen mit Benutzung einer Quecksilberkathode und mit beständiger Zerlegung des gebildeten Amalgams in einem besonderen Behälter empfiehlt H. Müller (D. R. P. Nr. 113 603) die Benutzung eines erforderlichenfalls ebenfalls kreisenden Pressluftstromes zur Erzielung eines beständigen Kreislaufs des Quecksilbers bez. des Amalgams mit gleichzeitigem Kreislauf der Alkalilauge. Darnach findet die Elektrolyse im Behälter *A* (Fig. 137 und 138) statt zwischen der als Anode dienenden durchbrochenen Kohlenplatte *a*, durch deren Löcher das abgeschiedene Chlor hindurchtritt, um durch Rohr *b* zu entweichen und der die Kathode bildenden, über den aus Steingut u. s. w. hergestellten Doppelkegel *c* in radialer Richtung stetig und ruhig (gemäss Pat. 64 409) dahinfliessenden dünnen Quecksilberschicht c^1. Die obere Fläche jenes Körpers dacht sich von dem mittleren Rohre *d*, durch welches dieses Metall eingeführt wird, aus ganz schwach nach aussen hin ab und wird, um eine möglichst gleichmässige Vertheilung des letzteren zu sichern, am besten mit flachen, radial verlaufenden Wellen ausgestattet. Auf der unteren Seite dieses Körpers ist eine Anzahl radialer Kanäle ausgespart, durch welche das mit Alkalimetall beladene Quecksilber nach der Mitte zurückfliesst, um von hier durch das Rohr *e* dem Zerlegungsbehälter *B* zugeführt zu werden. Die Anode *a* trägt ein siebartig durchlochtes Gefäss *f*, welches das zu zersetzende Salz, das nach Bedarf durch das Rohr *g* nachgefüllt werden kann, enthält. — Aus dem Rohre *e* gelangt das amalgamhaltige Quecksilber zunächst in ein weiteres senkrechtes Rohr *h*, in welches gleichzeitig durch

das mittlere Rohr *i* beständig Lauge eingeführt wird (s. unten). Auf diese Weise entsteht in dem unteren Theile von *h* ein Gemenge von flüssigem Metall und darin aufsteigender Lauge, welches Gemenge durch

Fig. 137.

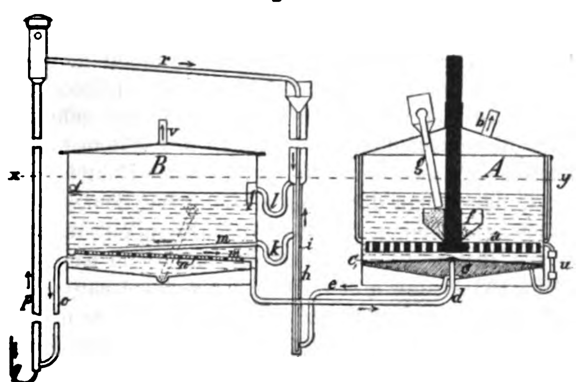
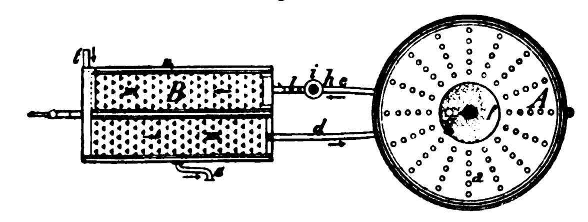


Fig. 138.

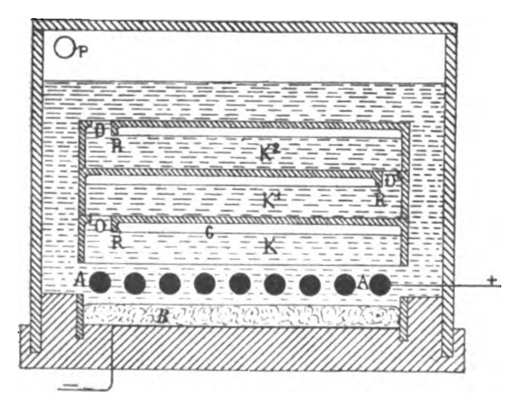


den hydrostatischen Druck der in dem senkrechten Theile des Rohres *e* enthaltenen, noch unvermischten und deshalb specifisch schwereren Quecksilbersäule nach aufwärts gedrängt wird. In Folge dessen gelangt dieses Metall in *h* bis zu der Mündung des U-förmigen Zweigrohres *k* und durch dieses in den Zerlegungsbehälter *B*, während die von jenem wieder getrennte Lauge unter dem Druck der in *i* enthaltenen Flüssigkeitssäule ihre Aufwärtsbewegung bis zu dem zweiten U-förmigen Rohre *l* fortsetzt, um sodann durch dieses in den gleichen Behälter einzutreten. In letzterem fliesst das mit Alkalimetall beladene Quecksilber über eine schwach geneigte Ebene *m* oder zwei oder mehrere solcher Ebenen hinab und stösst dabei gegen zahlreiche nasenförmige Vorsprünge *n n* an, welche durch Zertheilung und fortgesetzte Oberflächenerneuerung eine energische Oxydation und Aufnahme jenes Metalls durch das damit in steter Berührung befindliche warme Wasser bewirken. — Das auf solche Weise gereinigte Quecksilber tritt am Fusse der (bez. der letzten) schiefen Ebene in das Rohr *d* ein, das dieses in das Elektrolysirgefäss *A* zurückführt, um dort den geschilderten Kreislauf aufs Neue zu beginnen. Gleichzeitig tritt aus dem Behälter *B* ein Theil der durch Aufnahme des

Alkalis gebildeten Lauge durch den Strang *o* in das senkrechte Rohr *p* ein und wird hier vermittels eines durch *q* beständig zugeführten Stromes schwach gepresster Luft einige Meter hoch bis zu dem Rohre *r* gehoben, um sodann durch dieses, sowie die Rohre *i h* und *l* seinen Kreislauf zu vollenden. — In dem dem letzteren entrückten tiefsten Theile des Behälters *B*, d. h. unterhalb der schiefen Ebene *m*, auf welcher die stete Vermehrung des Alkaligehaltes stattfindet, sammelt sich allmählich in Folge des grösseren specifischen Gewichtes eine genügend angereicherte Lauge an und wird von hier durch das aufwärts gebogene drehbare Abflussrohr *s* in demselben Maasse abgeführt, in welchem man oben durch das Rohr *t* frisches Wasser eintreten lässt. Jenes Rohr ist deshalb drehbar eingesetzt, damit man durch ein allmähliches Senken desselben den hydrostatischen Druck der in *B* enthaltenen Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht in der ersten Zeit des Betriebes nach und nach zunimmt, mit demjenigen der Salzlösung in *A* im Gleichgewicht erhalten kann, so dass der Quecksilberstand in dem Beobachtungsglase *u* stets in gleicher Höhe bleibt. Nur durch diese beständige Abscheidung des hinlänglich angereicherten Laugetheiles und dessen Ersetzung durch frisches Wasser ist es möglich, den ganzen Process unter stets gleichbleibenden Verhältnissen ohne Unterbrechung durchzuführen. — Will man aber die entstehende kaustische Lauge vor der Berührung mit Kohlensäure schützen, so braucht man nur den zu ihrer Bewegung dienenden Pressluftstrom gleichfalls kreisen zu lassen. — Das in dem Zerlegungsbehälter *B* frei werdende Wasserstoffgas wird durch das Rohr *v* abgeführt.

Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. Nach F. Störmer (D. R. P. Nr. 107 503) entwickelt sich bei den Apparaten zur Herstellung von Chlor und Natron durch Elektrolyse bei Anwendung starker Ströme das Chlor so gewaltsam, dass hierdurch die Flüssigkeit (der Elektrolyt) stark in Bewegung geräth und wie weisser Schaum aussieht, indem sich das Gas in ausserordentlich feinen Bläschen in der Flüssigkeit vertheilt. Durch die starke Bewegung der Flüssigkeit wird das entwickelte Chlor gegen den Reductionspol getrieben und vereinigt sich wieder mit dem dort bereits ausgeschiedenen Ion, so dass ein grosser Verlust entsteht. — Fig. 139 zeigt nun eine Einrichtung an einem Apparat mit einer Quecksilberkathode zur

Fig. 139.



Ausführung der Elektrolyse, welche diesen Uebelstand dadurch vermeidet, dass die feinen Bläschen von Chlorgas unter der Attraction von grossen Gasoberflächen uud in mehrmalige Berührung mit denselben sich sammeln und dann als grosse Blasen dem Apparat entweichen, so dass bei diesem neuen Apparat auch unter Anwendung starker Ströme eine hohe Ausbeute an Alkali erzielt wird. *A* ist die Anode und *B* ist die Quecksilberkathode. Ueber der Anode *A*, dem Oxydationspol, sind mehrere flache Kästen $K K^1 K^2$ über einander angeordnet, welche durch abwechselnd rechts und links angebrachte Oeffnungen *O* mit einander communiciren, die an der einen Kante einen nach unten vorstehenden Rand *R* besitzen. Die feinen, an dem oberen Pole sich entwickelnden Gasbläschen sammeln sich zum Theil gleich bei *C* unter der Decke des ersten Kastens *K*; was hier nicht ausgeschieden wird, tritt durch die Oeffnung *O* unter die Decke des zweiten Kastens K^1, wo wieder eine gleiche Vereinigung der Glasbläschen wie in dem vorherigen Kasten *K* stattfindet; was hier noch nicht ausgeschieden ist, tritt dann in einen nachfolgenden Kasten u. s. f., bis die vollständige Vereinigung der feinen Bläschen des Gases stattgefunden hat, welches dann in grossen Blasen aus dem Elektrolyten entweicht und durch die Oeffnung *P* den Apparat verlässt, so dass es sich nicht mehr in der Flüssigkeit vertheilen und die letztere in Bewegung bringen kann.

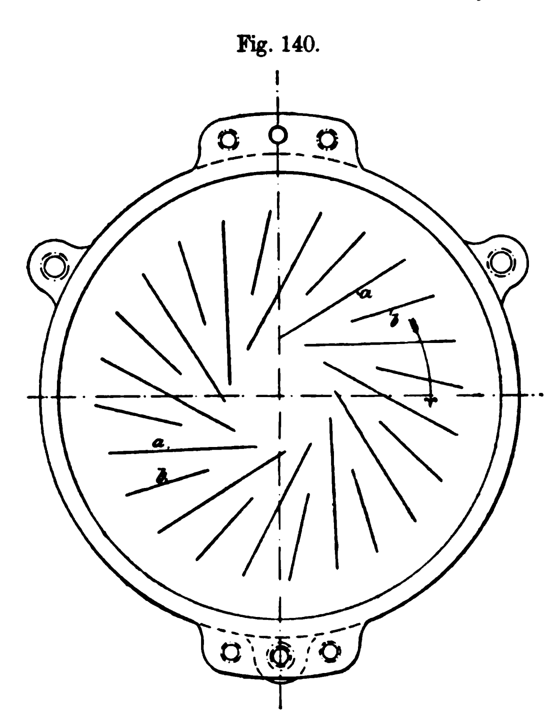
Elektrolyse von Salzlösungen. Nach A. F. Wright (D. R. P. Nr. 108 127) hat sich bei Ausführung des Pat. 102 774 (J. 1899, 306) herausgestellt, dass bei der Anordnung der Rippen in rein radialer Richtung ein so starkes Aufstauen des Quecksilbers vor sich geht, dass es, der Centrifugalkraft folgend, am Rande des äusseren Gefässes aufsteigt. Es ist nicht vortheilhaft, diesen Uebelstand etwa durch Verringerung der Höhe der Rippen zu beseitigen, da hiermit die Durchmischung des Quecksilbers geringer und ungleichmässig würde. Ordnet man jedoch die Rippen, wie in Fig. 140 (S. 358) dargestellt ist, derart an, dass sie von der reinen radialen Richtung im Sinne der Drehrichtung des Gefässes etwas abweichen, so erhält man einerseits eine gute Durchmischung des Amalgames und des Quecksilbers, während man andererseits eine einen energischen, doch nicht allzu heftigen Wellenschlag verursachende Bewegung des Quecksilbers von innen nach aussen erreicht. Zwischen den Rippen *a* (Fig. 140 S. 358) können noch kurze Rippen *b* angeordnet sein, welche dann vortheilhaft gleichfalls im Sinne der Drehrichtung geneigt sind.

Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen der Société anonyme suisse de l'industrie electrochimique „Volta" (D.R.P. Nr. 116 411) ist dadurch gekennzeichnet, dass man einen Theil des erzeugten Chlors ausserhalb des elektrolytischen Apparates in regulirbarer Weise mit einem Theil des erzeugten Wasserstoffes verbindet, um die gerade nothwendige Menge Salzsäure zur Zerstörung der in den Anodenkammern auftretenden Sauer-

stoffverbindungen des Chlors zu erhalten, und die so erzeugte Salzsäure continuirlich in diese Kammer einführt.

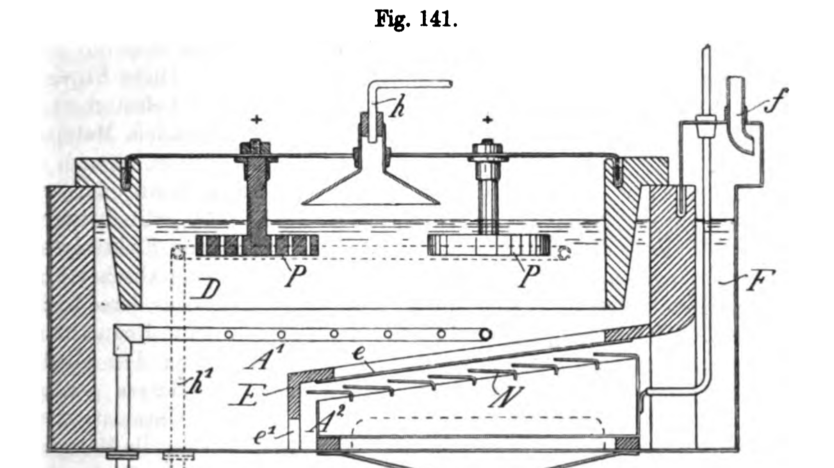
Gasabzugseinrichtung für elektrolytische Apparate mit horizontal oben und unten im Elektrolytbehälter angeordneten Elektroden, sofern zwischen denselben eine als Diaphragmaersatz unbeeinflusst zu haltende Schicht der Elektrolytflüssigkeit vorgesehen wird, von W. Bein (D. R. P. Nr. 107917) ist dadurch gekennzeichnet, dass jede untere Elektrode von einem mit schräg liegender Membrandecke versehenen Rahmen oder Kasten mit Ausschnitten an den Seitenflächen unter Ermöglichung des seitlichen Flüssigkeitsdurchtritts überdeckt wird und dass die an der unteren Elektrode sich entwickelnden Gase gezwungen werden, jenseits einer undurchlässigen Wand in einen Abzugsschlot zu entweichen. Mit *P* (Fig. 141) sind die oberen, aus Kohle bestehenden Elektroden bezeichnet, die in den Elektrolyten eintauchen, und zwar in die oberen Schichten der Flüssigkeit in dem Einsatz *D*. Der untere Rand von *D* bildet die obere Begrenzung der Mittelschichtzone, welche den grössten Theil der eigentlichen elektrolytischen Zelle A^1 einnimmt. Von dem Behälter A^1 ist die, die untere Elektrode *N* enthaltende Kammer A^2 durch den osmotischen Rahmen *E* abgesondert. Die aus irgend welchem geeigneten Material hergestellte Membran *e* bewirkt durch die schräge Unterfläche die Ablenkung der von unterhalb entwickelten Gase nach dem Abzugsschlot *F*, wo dieselben bei *f* abgesaugt werden. Die Ausschnitte e^1 am Rahmen *E* ermöglichen den Flüssigkeitsverkehr zwischen der Mittelschichtkammer A^1 und der gedeckten Kammer A^2. — Der Betrieb während des Stromdurchganges erfolgt unter Aufrechterhaltung der Schichtenbildung derart, dass die zu zersetzende Elektrolytflüssigkeit behufs continuirlicher Ergänzung des Bades in der Mittelschichtkammer A^1 eingeführt wird, während die Ableitung der Producte

Fig. 140.



einestheils an dem Bodenauslass *g* unterhalb der unteren Elektrode *N* bez. von der Kammer A^2 aus und anderentheils durch die (Gas-) Ab-

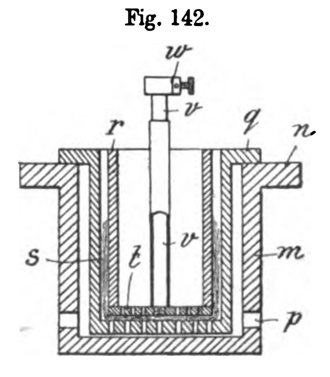
Fig. 141.



leitung *h* und eine punktirt gezeichnete Hilfsleitung h^1, welche in die Umgebung der oberen Elektroden *PP* eingesenkt ist, stattfindet.

Der Kathodentopf von O. March (D. R. P. Nr. 106 717) besteht aus drei Theilen, nämlich einem äusseren Behälter *m* (Fig. 142), der etwas oberhalb des Bodens Löcher *p* erhält, einem inneren Behälter *q*, dessen Boden mit Löchern versehen ist, und einer glatten cylindrischen Muffe *r*, über deren untere Oeffnung ein Stück Fasermaterial *s* gespannt wird, bevor die Muffe in den inneren Behälter *q* gesetzt wird. Das Fasermaterial reicht zweckmässig über die Kante der Muffe *r* weg und füllt einen Theil des Raumes zwischen der Muffe und dem inneren Behälter *q* aus. Es wird Quecksilber bis zur gewünschten Höhe auf das Fasermaterial über den gelochten Boden des Behälters *q* gebracht, und alles Quecksilber, welches bei etwa eintretendem Zerfressen des Fasermaterials durch die Bodenlöcher des Behälters *q* hindurchtritt, kann nicht in die darunter befindliche elektrolytische Zelle (auf der Zeichnung nicht dargestellt) fallen, sondern gelangt auf den Boden des äusseren Behälters *m* und wird in diesem festgehalten, weil die Löcher *p* über dem Boden liegen. Der Topf wird in ein Loch des Deckels des elektro-

Fig. 142.



lytischen Apparates eingesetzt und ruht mit einem an der oberen Kante des äusseren Behälters vorgesehenen Flantsch *n* auf dem Deckel auf. Um einen guten Contact zwischen der Leitung und dem Quecksilber herzustellen, wird eine perforirte Kupferscheibe *t* von demselben Durchmesser, wie der äussere Durchmesser der Muffe *r*, an dem Boden dieser Muffe angeordnet, ehe diese mit Stoff bespannt wird. Diese Kupferplatte erhält eine leitende Stange *v*, die an der Scheibe befestigt wird und in eine Klemme *w* endigt. Die Stange ist mit isolirendem Material bekleidet.

Herstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse. Nach P. Imhoff (D. R. P. Nr. 110 505) besitzen lösliche Chromate die Eigenschaft, in geringer Menge zum Elektrolyten hinzugesetzt, gewissermaassen auf mechanische Weise, eine Abscheidung des Wasserstoffes zu bewirken, und zwar in der Weise, dass derselbe in Gasform aus der Lösung entweicht und ihm dadurch seine Reductionskraft genommen wird. Es findet hierbei keine Reduction des Alkalichromates statt, auch nicht vorübergehend, und in Folge dessen genügt bereits ein verhältnissmässig geringer Zusatz. Ueber den Chromatzusatz mag bemerkt werden, dass eine ganz allgemeine Angabe über die Mengenverhältnisse nicht möglich ist, da die verschiedenen Umstände der Elektrolyse hier eine grosse Rolle spielen. Für allgemein gültig kann die Regel gelten, dass so lange Chromatzusatz zulässig ist, als die durch denselben veranlasste Wasserzersetzung weniger Stromverlust bedingt, als die ohne Chromatzusatz auftretende Reduction. Bei einem Zusatz von 5 g auf 100 cc wurden noch gute Resultate erhalten.

Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen (Bleichsalzen, Chloraten u. s. w.) durch Elektrolyse von Halogensalzen der Alkalien oder Erdalkalien von P. Imhoff (D. R. P. Nr. 110 420) ist dadurch gekennzeichnet, dass zur Reactionsflüssigkeit ein Zusatz von Oxyden, die ihrem chemischen Charakter nach sowohl als Säuren wie als Basen wirken können, erfolgt, so dass die Einwirkung des Chlors nicht auf die freien Alkalien, sondern auf eine Verbindung der Alkalien mit den Oxyden erfolgt.

Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit von W. Stelzer (D. R. P. Nr. 111 574) besteht aus einem geschlossenen Cylinder, in welchem eine grössere Anzahl siebartig durchlöcherter Elektrodenplatten von abwechselnder Polarität in regelmässigen Abständen über einander geschaltet sind und welcher zweckmässig zugleich mit einer Vorrichtung zum Einblasen eines Stromes von event. ozonisirter Luft versehen ist, welche die mechanische Mischung des Elektrolyten bewirken und ausserdem die reducirende Wirkung des Wasserstoffgases aufheben soll. Sämmtliche positive, sowie auch sämmtliche negative Platten sind durch Kohlenstäbe oder Stäbe aus Compositionsmasse für elektrolytische Zwecke mit einander leitend verbunden. Um eine Berührung dieser Stäbe mit den, mit entgegengesetzter Elektricität geladenen Platten zu verhindern, sind diese Stäbe

an diesen Stellen mit Glasröhren überzogen. Das äussere Gehäuse des Apparates besteht aus einem Thoncylinder. Die unterste Platte ruht auf einer an denselben angefügten Nabe. Die übrigen Platten ruhen auf Thonringen von etwa 4 cm Höhe. Der Thoncylinder ist etwa 75 cm bis 1 m hoch, je nach der Anzahl der Platten, und etwa 30 cm im Durchmesser. Die Platten sind etwa 1 cm dick und sind siebartig durchlöchert. Zu beiden Seiten haben sie Ausschnitte für die durch Glasrohre isolirten Kohlenstäbchen, die nur an den Stellen, an welchen sie zwei gleichartig elektrische Platten verbinden sollen, ohne Isolirung sind bez. auf dieselben ausmünden. In den untersten Zwischenraum mündet das Zuführungsrohr für Luft *C* (Fig. 143 u. 144) und dasjenige für die zu zersetzende Salzlösung *A*. Die Salzlösung kann jedoch auch in die oberste Kammer eingeführt werden und fliesst dann nach unten, dem aufsteigenden Luftstrom entgegen. In diesem Falle muss das Ausflussrohr *B* bis zur Höhe des Einflussrohres aufwärts geführt werden. Da der unterste Zwischenraum ohne elektrische Spannung ist und demnach keine elektrolytischen Zersetzungsproducte, wie unterchlorigsaure Salze u. s. w., enthält, können die Einführungsrohre aus Metallen hergestellt werden. Dicht am Boden befindet sich eine verschliessbare Oeffnung, durch welche von Zeit zu Zeit eine Reinigung des Apparates erfolgen kann. Sämmtliche Dichtungen sind zweckmässig aus Gummi oder Lederstreifen, sobald die Einführung ozonisirter Luft in Betracht kommt, herzustellen. Der Apparat ist oben mit einem Deckel aus Thon versehen, auf welchem ein Abzugsrohr *D* für überschüssige Luft angebracht ist. Durch dieses Rohr werden auch etwa auftretende Gase abgeführt.

Fig. 143.

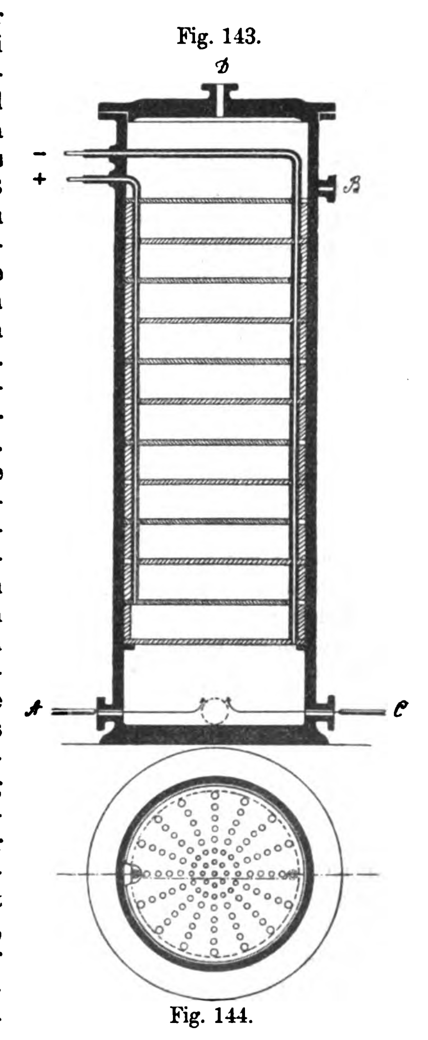


Fig. 144.

Wird die Salzlösung durch das am Boden befindliche Einflussrohr *A* eingeführt, so steigt sie durch die durchlöcherten Platten nach oben

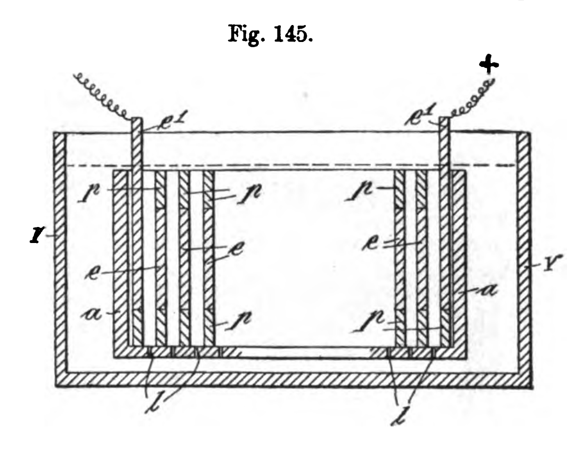
und gelangt so in sämmtliche Kammern, von denen jede einen elektrolytischen Apparat für sich bildet. Obgleich nun schon durch diese Bewegung und Mischung der Flüssigkeit, welche das Durchfliessen durch die verschiedenen durchlöcherten Platten bedingt, eine gleichmässige elektrolytische Zersetzung der Salzlösung erzielt wird, so wird diese durch die bei *C* eingeblasene Luft noch bedeutend erhöht. Die Flüssigkeit wird milchartig mit Luft emulsionirt. Diese Lufteinblasung hat aber ausser der Mithilfe zur vollkommenen Mischung auch noch den Zweck, dass sich im Momente der Bildung von unterchlorigsauren Salzen der Sauerstoff der atmosphärischen Luft bez. des eingeführten Ozons an das unterchlorigsaure Salz anlagert.

Elektrolytischer Apparat zur Herstellung von Bleichlaugen u. dgl. Nach M. Haas und F. Oettel (D. R. P. Nr. 114 739) wird der als solcher bekannte, aus Kammern bestehende Elektrolyseur indirect in einen grösseren, als Vorrathsgefäss für die Lauge dienenden Behälter eingebaut, und zwar derart, dass zwischen den Böden der beiden Gefässe ein Zwischenraum von einigen Centimetern bleibt. Die einzelnen Kammern des Elektrolyseurs sind an ihren unteren Enden mit Oeffnungen versehen, welche die Flüssigkeitscommunication zwischen dem Inhalt der Elektrolyseurkammern und dem des Vorrathsgefässes herstellt. An die Stelle der einzelnen Oeffnungen am Boden des Elektrolyseurs können auch ein oder mehrere Längsschlitze an der Unterseite des Bodens des Elektrolyseurs treten. Die Apparate sind so in einander eingebaut, dass die obere Kante des Elektrolyseurs sich in der Nähe des Flüssigkeitsspiegels des Vorrathsgefässes befindet, und hängt es von der Grösse des Apparates ab, ob man die obere Kante des Elektrolyseurs genau mit dem Niveau der Flüssigkeit zusammenfallen oder das Flüssigkeitsniveau über oder unter dieser Kante stehen lässt. — Sobald der Apparat Strom hat, entwickelt sich in den einzelnen Kammern des Elektrolyseurs Wasserstoff, es wird durch die Gasblasen das specifische Gewicht der Kammerfüllung verringert, Lauge wird von dem aufsteigenden Wasserstoff über die Kante des Elektrolyseurs fortgerissen und fliesst in den Vorrathsbehälter ab. Neue Lauge tritt durch die Bodenöffnungen des Elektrolyseurs wieder ein, das Spiel wiederholt sich, so dass eine selbsttsätige Circulation der Lauge aus dem Elektrolyseur über den Rand desselben hinaus durch das Vorrathsgefäss und durch die Bodenöffnungen in die Elektrolyseurkammern wieder hinein sich einstellt. Fig. 145 gibt einen Längsschnitt durch einen derartigen Elektrolyseur mit Vorrathsbehälter wieder, bei welchem im Elektrolyseur mit Isolationsstegen *p* versehene doppelpolige Elektroden *e* Verwendung finden, während der Strom nur den beiden Elektroden e^1 zugeführt wird. *a* ist der Elektrolyseurkasten, *l* sind die Oeffnungen am Boden der durch die doppelpoligen Elektroden *e* gebildeten Elektrolysirkammern. Der Elektrolyseur ist in das Vorrathsgefäss *v* eingebaut.

Den elektrischen Bleichapparat von Haas und Oettel bespricht F. Oettel (Z. Elektr. 1900, 315). Als Schaltungsweise sind

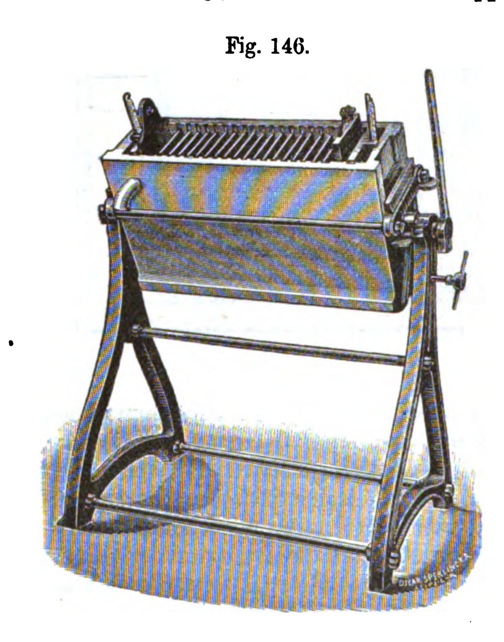
doppelpolige Elektroden gewählt. Die negative Endelektrode besteht aus einer Bleiplatte, alle übrigen Elektroden sind aus Kohle. Die positive Endelektrode wird von zwei dicken, lothrecht eingesetzten Platten gebildet, die Zwischenelektrode aus 1 cm dicken Platten, welche quer in lothrechte Nuthen des Apparates eingeschoben werden, eine auf die andere, bis die zur Stromdichte D = 1000 A/qm nöthige Elektrodenfläche erreicht ist. Beim Modell N z. B. für eine Stromstärke von 60 Amp. besteht jede Zwischenwand aus fünf auf einander gesetzten Platten von 6 × 20 cm Grösse. Die Zwischenelektroden füllen nicht die ganze Höhe des Apparates aus, sondern jede Plattengruppe ruht auf einem nicht leitenden Steg und wird von einem eben solchen über das Flüssigkeitsniveau hinaus verlängert. Durch diese Anordnung wird am Boden jeder Kammer ein todter Raum gebildet, in welchem sich abgefallene gröbere Kohletheile, ja sogar Bruchstücke zu weit aufgearbeiteter Elektroden, ohne Schaden bis zur nächsten Reinigung des Apparates ansammeln können, dann aber auch werden die Elektroden völlig unter dem Flüssigkeitsspiegel gehalten, so dass selbst diejenigen Chlorblasen, welche sich am obersten Theil derselben entwickeln, erst noch einen Weg durch die Flüssigkeit zurücklegen müssen, ehe sie in die Luft entweichen können, d. h. sie werden völlig absorbirt, und der Apparat arbeitet ganz geruchlos, ohne alle Belästigung durch Chlor. Die als Elektrode benutzte Kochsalzlösung wird in einer Stärke von 6° Bé. in die erste Kammer eingeführt und durchläuft sämmtliche Kammern in lothrechtem Schlangenweg, indem sie das eine Mal unter, das andere Mal über einer Zwischenwand in die nächste Kammer tritt. Aus der letzten Kammer läuft sie als fertige Bleichlauge in ein Sammelgefäss, wo sie etwaige Unreinigkeiten absetzt, um dann ihrer weiteren Verwendung zugeführt zu werden. Am Einlauf und am Auslauf befindet sich je ein Thermometer zur Beurtheilung des Gehaltes der erzielten Bleichlauge. Während die Lauge den Apparat durchfliesst, wird sie nämlich nicht nur chemisch verändert, sondern auch erwärmt; erfahrungsgemäss entspricht einem gewissen Hypochloritgehalte, welchen die Salzlösung während des Durchflusses erworben hat, eine bestimmte Temperaturzunahme, so dass man den richtigen Laugendurchfluss einfach nach der

Fig. 145.



Differenz der beiden Thermometerstände einstellen und reguliren kann. — Fig. 146 zeigt den Apparat in der Ansicht. — Er ist drehbar in einem eisernen Gestell gelagert. Macht sich eine Reinigung von angesammeltem Schlamm nöthig, so dreht man den Apparat mittels des Hebels nach Zurückziehen des Vorsteckers aus seiner lothrechten Lage um reichlich 90°, spült mit einem Wasserstrahl die einzelnen Kammern aus, dreht ihn wieder zurück, und die Arbeit kann von Neuem beginnen. Sind Elektroden schadhaft geworden, so wird die betreffende Wand herausgezogen, die neuen Elektroden eingeschoben, und der Schaden ist geheilt. Da die präparirten Kohlenelektroden bei täglicher Benutzung etwa ein halbes Jahr aushalten (richtige Behandlung vorausgesetzt), so kommt das Auswechseln nicht oft vor. Eine Unannehmlichkeit, mit der man zuweilen bei elektrischen Bleichapparaten zu rechnen hat, bildet die Ablagerung von Kalk auf den Kathoden. Ein ganz dünner Anflug von Kalk ist mehr förderlich als schädlich, weil er die Reduction des Hypochlorits verhindert, wird der Ueberzug jedoch stärker, so erhöht er den inneren Widerstand des Apparates und bedingt durch die grössere Erwärmung der Lauge eine geringere Nutzwirkung und raschere Zerstörung der Elektroden. Man verwende daher nur möglichst kalkfreies Kochsalz und weiches Wasser, oder setze, wenn sich diese Anforderungen nicht erfüllen lassen, beim Auflösen des Salzes die dem Kalkgehalt von Salz und Wasser entsprechende Menge Soda zu. Schwächere Kalküberzüge beseitigt man durch Vertauschen der Endelektroden, wodurch im ganzen Apparat ein Polwechsel herbeigeführt wird und der Kalk zum Theil abfällt, zum Theil sich löst; dickere Ueberzüge lassen sich nur entfernen, indem man die Elektroden herauszieht, mit Salzsäure reinigt und gut wässert. Der Apparat wird, den verlangten Leistungen entsprechend, für die verschiedensten Stromstärken und Spannungen ausgeführt. Die gewünschten Spannungen sind meist 65, 110, 120 Volt, weil der Anschluss vielfach an vorhandene Lichtmaschinen erfolgt. Es sind bisher weit über 100 Stück in Betrieb in Bleichereien von baumwollenen und leinenen Stoffen, Garn, Cops, Kreuzspulen, Kardenbändern, Gardinen,

Fig. 146.



Waschanstalten und dgl. Ein vielfach ausgeführtes Modell liefert in zehnstündigem Betrieb 3 cbm Lauge mit 3 g bleichendem Chlor im Liter, zusammen also 9 k Chlor, mit einem Stromverbrauch von 45 Amp. und 110 Volt (bei abgenutzten Elektroden erhöht sich der Verbrauch auf 50 Amp. und 110 Volt). Mithin stellt sich für die angegebene Concentration der Kraftverbrauch für 1 k bleichendes Chlor auf 7,5 (bez. 8,3) Pf. Die benutzte Salzlauge ist 4 bis 6° Bé. stark. — Der erste Apparat wurde für eine Lauge von 3 g bleichendem Chlor im Liter verlangt; das für diese Leistung ausgearbeitete Modell fand rasch Anklang. Stärkere Laugen kamen damals (1895) nicht in Frage, wurden sie doch meist noch sehr verdünnt, zum Theil herab auf 0,1 g. Allmählich aber stellte man höhere Anforderungen, es wurden neue Bleichprocesse ausgearbeitet, neue Stoffe sollten gebleicht werden, die wesentlich schwieriger zu behandeln sind als Baumwolle, kurz, der Gehalt der Bleichlaugen sollte auf 5 bis 8 g, ja sogar 10 g erhöht werden. Der nächstliegende Gedanke, die Lauge einfach langsamer durch den Apparat fliessen zu lassen, ist undurchführbar, da hierbei in Folge der grösseren Erwärmung der Lauge sich statt Hypochlorit vorwiegend Chlorat bildet, und zwar unter starker Abnutzung der Kohleelektroden. Die günstigsten Bedingungen für die Hypochloritbildung sind hohe Stromdichte, niedere Temperatur und genügende Salzconcentration. Von einer Erhöhung der Stromdichte über 1000 A/qm hinaus wurde vorläufig in Rücksicht auf das Elektrodenmaterial abgesehen und zunächst nur mit Kühlung gearbeitet. Die Salzlauge wurde auf 8° Bé. verstärkt und durch zwei Apparate geschickt unter Zwischenschaltung einer Kühleinrichtung. Sie trat in den ersten Apparat mit 7° ein, verliess ihn mit 29°, wurde auf 13° abgekühlt und verliess den zweiten Apparat mit 36° und einem Gehalt von 6,2 g bleichendem Chlor im Liter. Bei dieser Concentration wurden für 1 k bleichendes Chlor 11,7, ein anderes Mal 12,0 Pf. verbraucht. Das Resultat war noch nicht befriedigend, es zeigte sich die Unmöglichkeit, bei einmaligem Durchlauf durch die Apparatur die erforderliche niedrige Temperatur beizubehalten. Kellner arbeitet so, dass er mittels einer Rotationspumpe die Lauge aus einem gekühlten Vorrathsgefäss so oft durch den Apparat treibt, bis die gewünschte Anreicherung erzielt ist. Die Anwendung einer Pumpe bringt aber verschiedene Unannehmlichkeiten mit sich, besonders lassen die Dichtungen stets zu wünschen übrig, es muss ferner Transmission zum Apparat gelegt werden. Es wurde daher ein ganz anderes Princip zu Hilfe genommen, um dem Apparat stetig gekühlte Lauge zuzuführen, ohne irgend welche äussere mechanische Kraft. Hier wird der bei der Elektrolyse entwickelte Wasserstoff verwendet, um völlig automatisch, ohne Regelung und ohne alle Kosten die beständig gekühlte Lauge durch den Elektrolyseur zu führen (D. R. P. Nr. 114 739). — Mit den ersten Exemplaren dieser Apparate wurde in zehnstündigem Betrieb bei durchschnittlich 68 Amp. Stromverbrauch 8,4 k Chlor erzielt in Form einer Lauge von 10,6 g Gehalt im Liter, dabei belief sich der Kraftbedarf für 1 k Chlor

bei einer Concentration von 3,0 g auf 5,4 Pf., bei der Endconcentration von 10,6 g auf 12,3 Pf. (Bekanntlich wird die Hypochloritbildung bei steigendem Gehalt immer ungünstiger, weil die durch Reduction, Wasserzersetzung und Chloratbildung bedingten Verluste immer grösser werden. Dieselbe Menge Chlor muss sich naturgemäss bei einer Concentration von 3 g im Liter im Kraftbedarf billiger stellen, als bei 6 g, und hier wieder noch nicht so theuer, als bei 10 g oder noch höheren Stärken.) Die Ergebnisse wurden ganz bedeutend besser, als es gelang, einen Fehler aufzufinden, welcher sich vorher immer der Wahrnehmung entzogen hatte. Die nachfolgende Tabelle wurde in Aue aufgenommen an einem Apparat, welcher gerade versandtfertig in der Fabrik stand.

28 Kammern, 60 A., 115 V. Lauge: 840 *l* Kochsalzlösung von 15° Bé.

Stunden	°C.	A.	V.	Pf.	Bleich. Chlor g für 1 *l*	Bleich. Chlor Gesammtmenge k	Stromausbeute Proc.	Pf. für 1 k Cl
1	17	61	116	9,6	2,55	2,14	95,0	4,48
2	22	63	116	19,5	4,59	3,85	82,4	5,07
3	23	62	115	29,2	5,90	4,95	72,1	5,90
4	23	61,5	116	38,9	7,41	6,22	68,2	6,26
5	23	62	117	48,8	8,82	7,41	64,8	6,60
6	23	61	117	58,5	10,50	8,82	61,9	6,64
7	23	62	117	68,4	11,22	9,43	59,1	7,25
8	23	61	117	78,1	12,30	10,32	56,7	7,56
9	23	61	117	87,8	13,35	11,21	54,8	7,82
10	23	61	117	97,5	14,31	12,00	52,8	8,11

Ein anderer Apparat der gleichen Type ergab a) mit Lauge von 10° Bé., b) mit Lauge von 15° Bé., in beiden Fällen nach zehnstündiger Betriebsdauer.

	A.	V.	Pf.	Bleich. Chlor g für 1 *l*	Bleich. Chlor Gesammtmenge k	Stromausbeute Proc.	Pf. für 1 k Cl
a)	40	110	60	8,97	6,73	44,7	8,9
b)	50	110	75	14,3	10,73	57,3	7,0

Der Apparat hat also mit der stärkeren Salzlauge in Folge des verminderten inneren Widerstandes mehr Strom verbraucht, dafür aber in höherem Verhältniss Chlor geliefert. Der Kraftverbrauch steigerte sich im Verhältniss 100 : 125, die Chlorproduction aber wie 100 : 160. Wo der Salzpreis nicht besonders hoch ist, wird man viel vortheilhafter arbeiten, wenn man mit stärkerer Salzlauge eine hohe Hypochloritconcentration erzielt und die Lauge hinterher auf den gewünschten Gehalt verdünnt. Im Uebrigen ist es für die Rentabilität einer Anlage doch auch sehr von Bedeutung, ob man mit einem und demselben

Apparat in gleicher Arbeitszeit, und noch dazu unter günstigerem Kraftverbrauch, 10,7 k oder nur 6,7 k Chlor herstellen kann.

Die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen in der industriellen Praxis bespricht C. Häussermann (Dingl. 315; gef. einges. Sonderabdr.). Das zur Aufnahme der Salzlösung dienende Gefäss, welches in Verbindung mit den Elektroden und den sonstigen Erfordernissen ein elektrolytisches „Bad" oder eine „Zersetzungszelle" bildet, muss, falls es mit Hypochlorit oder mit Chlorgas in unmittelbare Berührung gelangt, stets aus chlorbeständigem Material (am besten aus Steinzeugmasse oder aus Cement u. s. w.) hergestellt werden. Anderenfalls kann es aus Guss- oder Schmiedeisen bestehen. Für die Anode kommt ausschliesslich Platin bez. eine Legirung von Platin mit 10 Proc. Iridium, sowie graphitische Kohle in Betracht; die zuletzt genannte Substanz ist jedoch bloss bedingungsweise verwendbar, weil sie von Chlorsauerstoffverbindungen rasch angegriffen wird und nur dem reinen Chlorgas eine Zeit lang widersteht. Sehr viel grösser ist der Spielraum bei der Wahl des Materials für die Kathode, indem hierfür die Mehrzahl der metallisch leitenden Stoffe benutzt werden kann. — Ob man die Salzlösung im verdünnten oder im concentrirten Zustand elektrolysirt, ist für die Natur der Endproducte ziemlich belanglos. Weil aber die Lösungen der Alkalichloride, wie diejenigen der meisten übrigen Elektrolyte um so besser leiten, je concentrirter sie sind, so verwendet man möglichst gesättigte Salzlösungen, falls auf Alkalihydrat und Chlorgas oder auf Chlorat gearbeitet werden soll, während sich für die Herstellung von Natriumhypochlorit eine etwa 10proc. Chlornatriumlösung wirthschaftlich am vortheilhaftesten erwiesen hat. — Von grösserem Einfluss als die Concentration ist die Temperatur: handelt es sich darum, nur Hypochlorit zu erzeugen, so ist jede Erwärmung der Flüssigkeit thunlichst zu vermeiden, da sonst mehr oder weniger beträchtliche Verluste an dem bereits gebildeten Product stattfinden. Wenn man dagegen Alkalihydrat und Chlorgas oder Chlorat erhalten will, so ist es von Vortheil, die Flüssigkeiten im heissen Zustand der Wirkung des Stroms auszusetzen, da der Widerstand der Elektrolyte mit steigender Temperatur abnimmt. Damit der Process der Elektrolyse vor sich geht, muss die Bad- oder Klemmenspannung mindestens auf die Höhe der Zersetzungsspannung der Alkalichloride = 2,2 Volt gebracht bez. auf dieser Höhe gehalten werden. Unterhalb dieses Grenzwerthes findet kein Stromdurchgang statt; eine Erhöhung der Badspannung hat zwar eine Vermehrung der in der Zeiteinheit nach den Elektroden wandernden Theilchen, aber auch eine steigende Entwickelung von Joule'scher Wärme zur Folge. Der Spannungsaufwand, welcher für die Durchführung der praktisch bewährten Verfahren erforderlich ist, beträgt 4 bis 5 Volt pro Bad, während die Stromdichte innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt. Da die Stromstärke in allen aufeinander folgenden Leiterquerschnitten stets die gleiche bleibt, so lassen sich erforderlichenfalls ungleiche Stromdichten dadurch erzielen, dass man in einem und demselben Bad Elektroden von ver-

schieden grosser Oberfläche verwendet. — Das Verhältniss zwischen der Stromstärke einerseits und der in Freiheit gesetzten Metall- und Chlormenge andererseits, ist durch das Faraday'sche Gesetz festgelegt und liefert 1 Ampère-Stunde theoretisch 1,459 g Kalium bez. 0,859 g Natrium und 1,322 g Chlor [1]). Die thatsächlich erreichbaren Ausbeuten bleiben aber hinter den auf Grund dieser Zahlen berechneten um 10 bis 50 Proc. zurück, weil stets Nebenreactionen stattfinden, welche zwar durch geeignete Maassnahmen hintangehalten, jedoch nicht vollständig verhindert werden können. Trotzdem lassen sich die Hypochlorite, die Chlorate und die Perchlorate der Alkalimetalle, sowie die Alkalihydrate und das freie Chlor vortheilhafter auf elektrolytischem Weg als durch Umsetzungen im Sinne der alten chemischen Verwandschaftslehre herstellen und erklärt sich diese Thatsache durch die relative Einfachheit und Billigkeit des elektrischen Betriebes, sowie dadurch, dass die sonst auftretenden werthlosen oder gar lästigen „Fabrikationsrückstände" ganz in Wegfall kommen. Die elektrolytische Erzeugung von Natriumhypochlorit aus wässeriger Kochsalzlösung beruht auf der Wechselwirkung zwischen Natronhydrat und Chlor bei niedriger Temperatur:

$$2NaOH + 2Cl = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Der wesentlichste Theil des Kellner'schen Elektrolyseurs, welcher in Fig. 147 im halbgeöffneten Aufriss, in Fig. 148 in der Seitenansicht und in Fig. 149 in der Aufsicht abgebildet ist, stellt ein prismatisches Steinzeuggefäss dar. Dasselbe ist mit zwei Ansätzen *a* und *b* zum Aufhängen, zwei cylindrischen Stutzen *e* und *f* für die Zuleitung und zwei rechteckigen Stutzen *c* und *d* für die Ableitung der Salzlösung versehen und ausserdem zur Aufnahme einer grösseren Anzahl von Elektroden bestimmt. Die beiden endständigen Elektroden, durch welche der Strom zu- und abgeleitet wird, bestehen aus einem Gewebe von Platiniridiumdraht; alle übrigen Elektroden (10 oder 20, je nach der Grösse des Steinzeuggefässes bez. je nach der Leistungsfähigkeit des Elektrolyseurs) werden dagegen aus Glasplatten gebildet, welche auf beiden Flächen mit Platiniridiumdraht umwickelt sind. Jeder dieser Platten ist für sich in die an den Längsseiten des Gefässes vorgesehenen Auszackungen eingesetzt und seitlich durch Gummistreifen abgedichtet. Die zwischen je zwei Platten befindlichen schmalen Zwischenräume werden durch die cylindrischen Stutzen *e* und *f* von unten her mit Salzlösung angefüllt und stellen dann, da keine der Platten mit der anderen in metallischer Verbindung steht, eine entsprechende Anzahl von hinter einander geschalteten Bädern mit doppelpoligen Elektroden oder sogen. Mittelleitern dar. Sobald an den endständigen Elektroden eine ausreichende Spannungsdifferenz wirkt, geht ein Strom durch die ganze Reihe der Bäder, indem der Drahtbelag der einen Fläche sämmtlicher Elektroden positive, jener der anderen Fläche negative Elektroden bildet. Diese Anordnung ge-

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig 1900) S. 528.

währt u. a. den Vortheil, dass eine grosse Anzahl von Bädern auf einer verhältnissmässig kleinen Grundfläche aufgestellt werden kann, und dass die dem raschen Verschleiss ausgesetzten Metallcontacte, welche zur Verbindung von in gewöhnlicher Weise hinter einander geschalteten Einzelbädern erforderlich sind, vollständig in Wegfall kommen. — Für den Kellner'schen Elektrolyseur hat sich eine Spannung von etwa 5 Volt pro Bad als die vortheilhafteste erwiesen und benöthigt demgemäss ein Apparat mit 10 Bädern = 50 Volt, ein solcher mit 20 Bädern = 100 Volt Betriebsspannung. Bei Verwendung einer Salzlösung, welche etwa 110 k in 1 cbm enthält, beträgt die Stromstärke in einem Apparat

Fig. 148. Fig. 149.

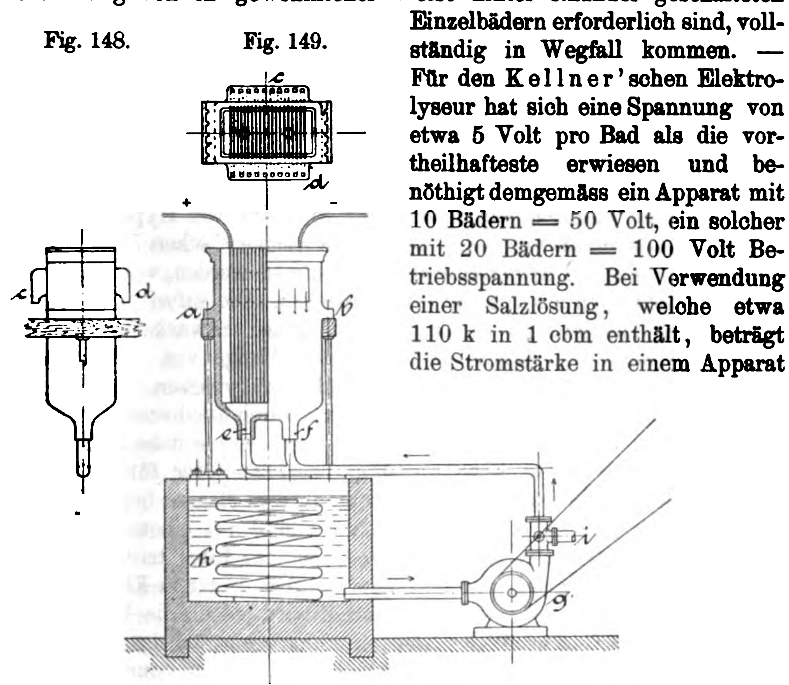


Fig. 147.

von gewöhnlichen Abmessungen etwa 120 Ampère, falls die Temperatur der Flüssigkeit 15 bis 20° nicht wesentlich übersteigt. — Um der schon nach kurzer Zeit eintretenden Erwärmung vorzubeugen, muss die Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Elektrolyse energisch abgekühlt werden. In dieser Absicht setzt man gleich bei Beginn der Operation die Pumpe *g* in Bewegung. Die dadurch aus *h* angesaugte und gehobene frische Salzlösung tritt durch die Stutzen *e* und *f* in den Elektrolyseur ein, verdrängt die daselbst befindliche Lösung und fliesst dann, wie diese, durch die Stutzen *c* und *d* über, um sich in dem Reservoir *h* anzusammeln. In dem letzteren, in welches eine von kaltem Wasser durchströmte Bleischlange eingesetzt ist, kühlt sich die Flüssigkeit ab, bevor sie von Neuem dem Elektrolyseur zugeführt wird. Man setzt dieses so lange fort, bis der gewünschte Gehalt an bleichendem Chlor erreicht ist, und befördert schliesslich die fertige Lösung durch Umstellen des in die Druckleitung eingeschalteten Dreiwegehahns *i* nach dem Vorrathsgefäss. Durch ausgiebige Kühlung wird

nicht nur die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat, sondern auch die an der Kathode stattfindende Rückbildung von Chlorid aus Hypochlorit erschwert. Allerdings wirkt der kathodische Wasserstoff auch bei niedriger Temperatur reducirend auf Hypochlorit ein; die hohe Stromdichte, welche durch die kleine Oberfläche der Kathoden gesichert ist, hat aber zur Folge, dass der grössere Theil des Wasserstoffs in Blasenform entweicht, bevor er mit dem Hypochlorit in Berührung gelangt. Enthält die Salzlösung nennenswerthe Mengen von Kalk in Form von Gyps u. s. w., so bedecken sich die Kathoden mit einer allmählich stärker werdenden Schicht von Kalkhydrat, wodurch der Stromdurchgang erschwert wird. Es erscheint dann angezeigt, die Stromrichtung zu wechseln und dadurch das Kalkhydrat in Form von Hypochlorit oder Chlorat in Lösung zu bringen. Bei dem Kellner'schen Elektrolyseur kann dieser Wechsel ohne weiteres vorgenommen werden, weil die beiderseitigen Elektroden aus Platiniridium bestehen. Die sofort nach Ingangsetzung des Apparates an der Anode bemerkbare schwache Chlorgasentwickelung hört auf, sobald eine erhebliche Menge von Alkali in der Lösung diffundirt ist, und an Stelle des Chlors entweichen dann einzelne Bläschen von Sauerstoffgas. Da Hypochlorit durch anodischen Sauerstoff zu Chlorat oxydirt wird, so ist auch für die Anode eine hohe Stromdichte angezeigt. Durch alle diese Vorgänge wird aber der für die Hypochloritbildung verwandte Theil des Stroms in dem Maasse herabgedrückt, als die Menge des Hypochlorits zunimmt, und bei einem Gehalt der Lösung von etwa 25 g „bleichendem Chlor“ im Liter tritt ein Gleichgewichtszustand ein, bei welchem auch bei fortgesetztem Elektrolysiren keine weitere Zunahme erfolgt. Hierdurch wird jedoch die Verwendbarkeit der Flüssigkeit zu Bleichzwecken nicht beeinträchtigt, indem zum Bleichen meistens Lösungen benutzt werden, welche nur 1 bis 5 g „bleichendes Chlor“ im Liter enthalten. Dagegen eignet sich die elektrolytische Bleichflüssigkeit wegen ihrer geringen Concentration und der allen Hypochloritlösungen eigenthümlichen Neigung zur allmählichen Selbstzersetzung nicht für den Versandt und sind deshalb die Bleichereien u. s. w. genöthigt, ihren Bedarf selbst herzustellen. Als besondere Vorzüge der elektrolytischen Bleichflüssigkeit sind ihre neutrale Beschaffenheit und ihr hohes Entfärbungsvermögen zu nennen, während als Anhaltspunkt für die Berechnung der Herstellungskosten die Angabe dienen kann, dass zur Erzeugung von 30 k bleichendem Chlor, welche etwa 100 k Chlorkalk entsprechen, ungefähr 500 Pf.-Stunden aufzuwenden sind.

Bei der Chloratdarstellung arbeitet man mit so hohen Stromdichten, dass das Temperaturoptimum von etwa 60° ohne Zufuhr äusserer Wärme erreicht wird. Auch setzt man der Badflüssigkeit freies oder kohlensaures Alkali oder Erdalkali zu, weil sich gezeigt hat, dass auf diese Weise die Ausbeute wesentlich erhöht werden kann. Dabei macht sich an der Anode das Auftreten von Ozon bemerkbar, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird, welcher ausser Hypochlorit auch

Chlorat zu reduciren vermag. Nach den Beobachtungen von E. Müller lässt sich die reducirende Wirkung des kathodischen Wasserstoffs dadurch auf einen sehr kleinen Betrag herabsetzen, dass man die Auflösung des Chlorids bei Beginn der Elektrolyse mit ein wenig Kaliumchromatlösung versetzt. Das Kaliumchromat spielt in diesem Fall die Rolle eines Sauerstoffüberträgers und bewirkt indirect, indem es Wasserstoff bindet, eine erhebliche Steigerung der Chloratausbeute, ohne dabei selbst eine sichtbare Veränderung zu erleiden. Sobald der Gehalt der Lösung an Chlorat auch bei fortgesetzter Elektrolyse nicht mehr zunimmt, unterbricht man die Operation und lässt erkalten. Das hierbei ausfallende, schwer lösliche Kaliumchlorat wird von der Mutterlauge, welche noch viel unverändertes Chlorkalium enthält und wieder zu einer neuen Operation verwendet wird, getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Im Gegensatz hierzu entsteht bei der Darstellung des Natriumchlorats eine Flüssigkeit, aus welcher sich beim Eindampfen zunächst das unveränderte Chlornatrium ausscheidet, während das Natriumchlorat, weil sehr leicht löslich, in der Mutterlauge verbleibt und aus dieser erst nach stärkerem Concentriren auskrystallisirt. In Bezug auf das Verhältniss zwischen dem Aufwand an elektrischer Energie und der Ausbeute an Chlorat ist zu bemerken, dass seither zur Erzeugung von 1 k Kaliumchlorat etwa 24 Pf.-Stunden erforderlich waren. Durch Benutzung des von E. Müller angegebenen Kunstgriffs dürfte es gelingen, dieselbe Chloratmenge mittels etwa 12 Pf.-Stunden zu produciren bez. die Leistungsfähigkeit der bestehenden Anlagen auf das Doppelte zu steigern. Dadurch scheint das Schicksal der alten Arbeitsweise endgültig besiegelt und der elektrolytischen Chloratindustrie eine Zukunft gesichert. Allerdings hat die neue Arbeitsweise thatsächlich nur da festen Fuss fassen können, wo, wie in der Schweiz, in Südfrankreich, in Schweden und Norwegen u. s. w. grosse Wasserkräfte zur Verfügung stehen. — Perchlorate können durch weitergehende elektrolytische Oxydation der Chlorate bez. aus Chloriden erhalten werden; doch ist bislang nicht bekannt geworden, welche äussere Bedingungen hierfür am günstigsten sind. Die Perchlorate geben ihren Sauerstoff weniger leicht ab als die Chlorate, und werden hauptsächlich an Stelle von Chloraten zu Feuerwerksmischungen benutzt, weil derartige Gemenge weniger empfindlich gegen Stoss und Schlag, und daher ungefährlicher als die Chloratgemenge sind.

Das Alkalihydrat und Chlor entsteht immer, wenn man den Strom durch die Lösung der Alkalichloride leitet und dafür Sorge trägt, dass die Producte, welche an den beiderseitigen Elektroden zur Abscheidung gelangen, nicht auf einander einwirken, sondern getrennt aus dem Bad entfernt werden. Dieser Forderung lässt sich auf mannigfache Weise gerecht werden; doch haben sich von den vielen hierfür vorgeschlagenen Verfahren nur die im Nachstehenden beschriebenen mit dauerndem Erfolg in die Praxis einzuführen vermocht. — Beim Quecksilberverfahren verwendet man meist eine Kathode aus fliessendem

Quecksilber [1]) an und führt das Metall so schnell durch das Bad hindurch, dass das austretende Amalgam nur einige Hundertstel Proc. Alkalimetall aufnehmen kann und deshalb vollkommen dünnflüssig bleibt [2]). Dank der grossen Leitfähigkeit des Quecksilbers kann man hierbei mit Stromdichten bis zu 5000 Amp. und mehr arbeiten, ohne dass Störungen zu befürchten sind. — Die Nothwendigkeit, ebensoviel Amalgam in der Zeiteinheit zu zersetzen, als neu gebildet wird, hat zur Construction von zweizelligen Bädern mit Quecksilber bez. Amalgam als Mittelleiter geführt. Die eine Zelle enthält ausser einer concentrirten Salzlösung das als Kathode wirkende Quecksilber und eine mit dem positiven Pol der Stromleitung verbundene Platte aus Kohle; in der anderen Zelle spielt das mit Wasser bedeckte Amalgam die Rolle der Anode gegenüber einer mit dem negativen Pol der Stromleitung verbundenen Eisenplatte. Unter diesen Verhältnissen geht das Alkalimetall an der Anode in Form von Alkalihydrat in Lösung und das Wasserstoffgas entweicht an der Eisenplatte, ohne mit dem Quecksilber in Berührung zu gelangen. Trotzdem arbeitet eine derartige Combination nicht ohne weiteres in befriedigender Weise: der anodische Sauerstoff findet in der zweiten Zelle etwas weniger als die äquivalente Menge Alkalimetall vor, weil ein, wenn auch nur sehr kleiner Theil des Amalgams bereits in der ersten Zelle durch das Wasser der Salzlösung zersetzt worden ist. In Ermangelung von Alkalimetall wird eine entsprechende Menge von Quecksilber oxydirt, und das auf diese Weise entstandene Oxyd überzieht dann das Metall mit einer dünnen Haut, wodurch seine Wiederverwendung erschwert wird. Von den verschiedenen Mitteln, welche zur Behebung dieses Uebelstands vorgeschlagen worden sind, hat sich das von Kellner angegebene am besten bewährt. Dasselbe besteht darin, dass zwischen Amalgam und Eisen eine sog. Secundärelektrode eingeschaltet wird. Auf diese Weise entsteht ein kurz geschlossenes Element Amalgam-Alkalilauge-Eisen, welches zu wirken aufhört, sobald alles Alkalimetall gelöst ist. Ein derartig eingerichteter Apparat ist in Fig. 150 schematisch dargestellt. Der Boden des Apparats, dessen Umfassungswände aus Steinzeug bestehen, ist schwach geneigt, so dass das in die erste Zelle eintretende Quecksilber selbstthätig nach der zweiten Zelle überfliesst und dann aus dieser austritt, worauf es mittels einer Pumpe oder mittels einer anderen geeigneten Vorrichtung gehoben und wieder in die erste Zelle zurückbefördert wird. Die Alkalilauge wird dann entweder bis auf einen bestimmten Procentgehalt an Alkalihydrat concentrirt und als solche in den Handel gebracht oder in gewöhnlicher Weise auf festes Hydrat verarbeitet.

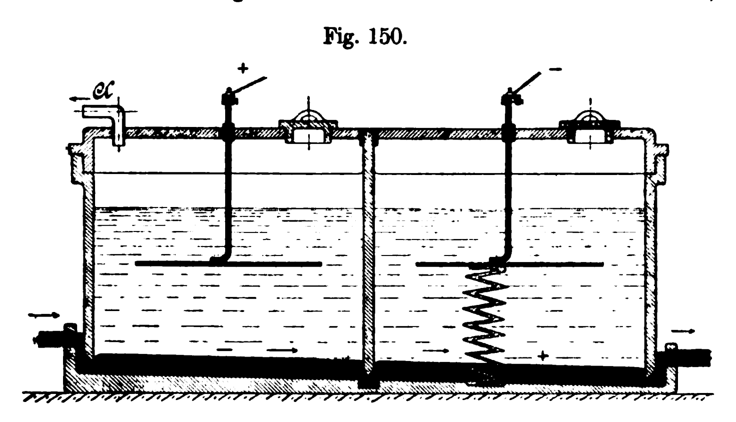
---

1) Mittels einer Kathode aus flüssigem Blei (oder Zinn) kann aus geschmolzenem Alkalichlorid eine Legirung von Blei mit Alkalimetall, z. B. Bleinatrium, gewonnen werden, welches, mit Wasser behandelt, Natronlauge entstehen lässt. Die hierauf gegründeten Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali und Chlor haben sich jedoch in der Praxis nicht bewährt. (Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie S. 529.)

2) Bei einem Gehalt von etwa 1 Proc. Alkalimetall ist das Alkaliamalgam bereits butterförmig, bei 2 Proc. fest.

Bei den Diaphragmenverfahren kommt eine poröse Scheidewand zur Anwendung, durch welche das Bad in einen Kathoden- und in einen Anodenraum zerlegt wird. Diese Scheidewand hat den Zweck, die

Fig. 150.

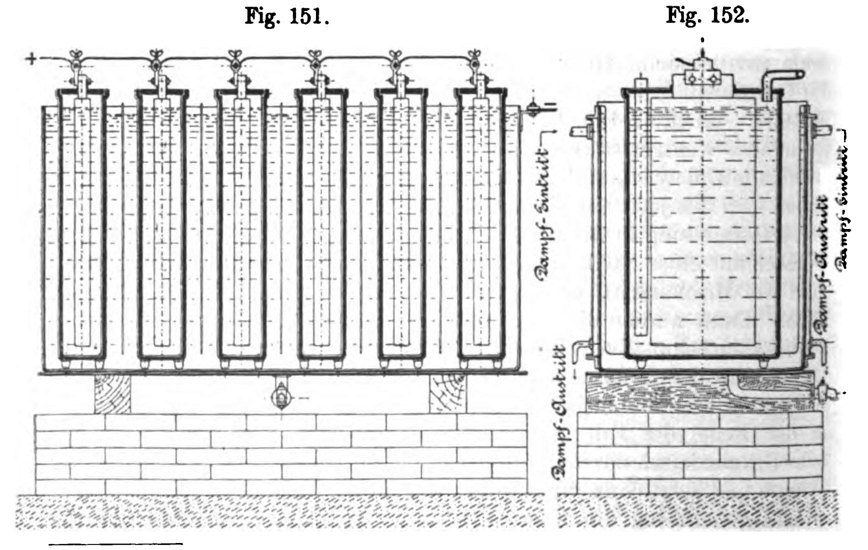


Diffusion der in Lösung befindlichen unzersetzten Molecüle aus einem Raum in den anderen thunlichst zu verhindern. Die die Scheidewand durchsetzenden Poren müssen aber trotzdem weit genug sein, um den Ionen, welche die Elektricität durch die Flüssigkeit hindurch nach den beiderseitigen Elektroden transportiren, den Durchgang zu gestatten, ohne dass der Widerstand des Bades um mehr als einige Milliohm erhöht wird. Diaphragmen aus Thon, Asbest u. dgl. haben sich nur gegen Säuren beständig erwiesen; sobald sie zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen benutzt werden, ist ihre Lebensdauer nur sehr kurz, weil die im Kathodenraum sich bildende Alkalilauge namentlich in der Wärme zersetzend auf die Thonsubstanz einwirkt und dadurch den Zusammenhang des Gebildes zerstört. Auch wird die Lauge durch die in Lösung gegangenen Partien mehr oder weniger stark verunreinigt, wogegen das im Anodenraum frei werdende Chlorgas auf Thon u. s. w. nicht einwirkt. Am brauchbarsten haben sich bis jetzt Scheidewände aus poröser Cementmasse erwiesen, deren Herstellung in der Weise erfolgt, dass man Cement statt mit reinem Wasser mit einer Salzlösung unter Zusatz von Salzsäure anrührt, worauf man die Mischung in geeignete Formen giesst und in diesen abbinden lässt. Dann werden die Cementkörper herausgenommen, getrocknet und schliesslich behufs Entfernung der löslichen Salze mit Wasser ausgelaugt [1]). Die Gestalt des Diaphragmas richtet sich nach der Gestalt des zu seiner Aufnahme bestimmten Zersetzungsgefässes. Sofern dieses (wie dies wohl in der Regel der Fall sein wird) ein viereckiges Reservoir aus Guss- oder Schmiedeisen darstellt, gibt man dem Cementkörper die Form einer Wanne und setzt dann diese isolirt in das Reservoir, dessen Umfassungswände gleichzeitig die Kathode bilden. Als Anode dient ein in die

1) D. R. P. Nr. 34862.

Wanne eingesetzter Block aus graphitischer Kohle [1]), welche in geeigneter Weise mit der Stromleitung verbunden wird. Der Anodenraum ist durch einen mit mindestens drei Oeffnungen versehenen Deckel aus Steinzeug, Cement oder dgl. abzudichten. Durch die eine Oeffnung ist das obere Ende des Kohlenblockes gasdicht durchgeführt, die zweite Oeffnung ist als Füllöffnung vorgesehen und die dritte Oeffnung dient als Abzugsöffnung für das Chlor. Das Abdichten des Kathodenraums erweist sich dann als unerlässlich, wenn man das gewissermaassen als Nebenproduct auftretende Wasserstoffgas verwerthen will. Mit Rücksicht auf das geringe Leitvermögen der Kohle und auf das kleine Volumen der Poren des Diaphragmas empfiehlt es sich, mit niedriger Stromdichte (100 bis 200 Amp.) zu arbeiten. Da aber Kohlenanoden nur in mässig grossen Abmessungen erhältlich sind, so muss, falls Ströme von beträchtlicher Stärke ausgenutzt werden sollen, eine grössere Anzahl von neben einander geschalteten Bädern aufgestellt werden. Um an Raum und an Material zu sparen, verwendet man an Stelle mehrerer Einzelbäder ein grösseres Reservoir und bringt in diesem eine entsprechende Anzahl von fertig montirten Diaphragmenwannen unter, deren Kohlenblöcke in Parallelschaltung mit einander verbunden werden. Dann hängt man zwischen je zwei Wannen eine eiserne Platte ein, um eine der Anodenfläche entsprechende Kathodenfläche zu erzielen, worauf der Anoden- wie der Kathodenraum mit einer concentrirten Salzlösung beschickt und der Stromkreis geschlossen werden kann. Ein derartiges, isolirt aufgestelltes, mit Dampfmantel und Ablasshahn versehenes Bad ist in Fig. 151 im Längsschnitt, in Fig. 152 im Querschnitt

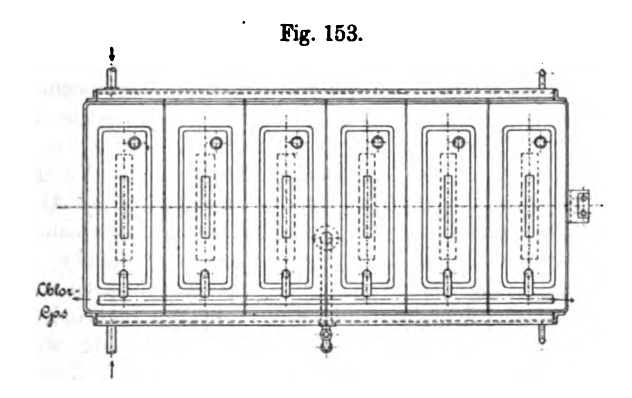
Fig. 151. Fig. 152.



1) Von Platiniridiumanoden wird man in den meisten Fällen wegen ihres hohen Preises trotz ihrer grossen Vorzüge absehen.

und in Fig. 153 in der Aufsicht abgebildet. — Hält man die Temperatur des Bades vermittels der angedeuteten Heizvorrichtung auf 80 bis 90°, so beträgt der Spannungsabfall zwischen den beiderseitigen Elektroden etwa 3,5 bis 4 Volt und hieraus ergibt sich ohne weiteres, wieviel Bäder

Fig. 153.



hinter einander zu schalten sind, falls die zur Verfügung stehende Spannung grösser sein sollte. — In Folge des Stromdurchgangs nimmt die Kathodenflüssigkeit eine allmählich wachsende Alkalinität an, wogegen der Salzgehalt der Anodenflüssigkeit stetig abnimmt. Um denselben auf der ursprünglichen Höhe zu halten, gibt man durch das in den Anodenraum hinabreichende Thonrohr von Zeit zu Zeit festes Salz ein, welches sich, wenn auch langsam, selbstthätig löst. Die Stromausbeute entspricht nur bei Beginn der Operation der für Alkalihydrat und Chlorgas berechneten; sie geht schon nach kurzer Zeit zurück und schliesslich findet so gut wie keine Neubildung von Alkali mehr statt, während das an der Anode sich entwickelnde Gas immer reicher an Sauerstoff wird. Als Ursache dieser Erscheinung ist die neben der „Salzelektrolyse“ verlaufende „Wasserzersetzung“ anzusehen. So lange die Badflüssigkeit nur Chlorid enthält, beschränkt sich die Wirkung des Stroms im Wesentlichen auf die Beförderung von Metall- und Chlorionen nach den betreffenden Elektroden; in dem Maass, als Alkalihydrat gebildet wird, nimmt aber auch dieses an der Stromleitung theil, indem es ein Elektrolyt von annähernd gleicher Leitfähigkeit wie das Chlorid ist. Die Spaltstücke des Alkalihydratmolecüls, Metall- und Hydroxylionen, liefern aber an den Elektroden nur Wasserstoffgas und Sauerstoffgas. Man muss deshalb die Operation unterbrechen, sobald die leicht zu ermittelnde Stromausbeute unter einen gewissen Grenzwerth sinkt bez. sobald der Procentgehalt der Kathodenflüssigkeit an Alkalihydrat einen bestimmten Grenzwerth, welcher sich nach den örtlichen Verhältnissen richtet, übersteigt. Ist dieser Punkt erreicht und das Bad ausgeschaltet, so muss man die Kathodenflüssigkeit, trotzdem sie noch sehr viel unverändertes Chlorid enthält, aus dem Bad abziehen und durch frische

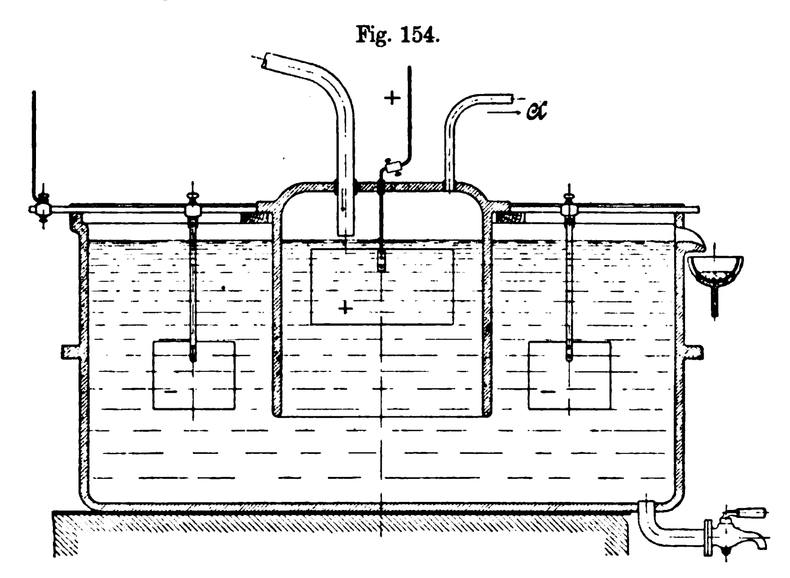
concentrirte Chloridlösung ersetzen. Dann engt man die Lauge — am besten in Vacuumapparaten) stark ein, wobei Chlorkalium bez. Chlornatrium wegen ihrer Schwerlöslichkeit in concentrirten Laugen bis auf einen kleinen, die Verwendungsfähigkeit des Endproducts nicht beeinträchtigenden Rest ausfallen. Nach dem Aussoggen der Chloride wird die Lauge in der angedeuteten Weise weiter verwerthet.

Glockenverfahren. Von der Thatsache ausgehend, dass sich die Concentration der die beiderseitigen Elektroden umgebenden Flüssigkeiten in Folge des Stromdurchgangs erheblich ändert, ist es neuerdings dem Oesterreichischen Verein für chemische und metallurgische Production in Aussig gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, bei welchem zur Trennung der Kathoden- und Anodenlauge lediglich der Unterschied in dem specifischen Gewicht der beiden Flüssigkeiten benutzt wird. Die schon früher angestellten Versuche, Alkali und Chlor ohne amalgambildende Kathode und ohne Diaphragma zu scheiden, scheiterten hauptsächlich daran, dass die von den Elektroden sich ablösenden Gase die Beschickung des Bades durch einander wirbeln und so die einzelnen Schichten verhindern, sich zu sondern. Zwar kann die Gasentwickelung an der Kathode ausser durch Zuhilfenahme von Quecksilber auch dadurch unterdrückt werden, dass man Kupferoxyd verwendet, welches im dichten Zustand wie Mangan- oder Bleisuperoxyd metallisch leitet und dabei im Sinn eines Depolarisators Wasserstoff zu binden vermag. Die Rückverwandlung des dabei entstehenden Kupfers in Kupferoxyd ist jedoch zu umständlich, als dass eine auf die depolarisirende Wirkung dieses Oxyds gegründete Arbeitsweise für den Grossbetrieb in Betracht kommen könnte. Den bei Anwendung eiserner Kathoden auftretenden Schwierigkeiten lässt sich nun nach der Patentschrift der genannten Firma[1]) durch die in Fig. 154 schematisch abgebildete Badconstruction begegnen. Die aus Kohlenstäben zusammengesetzte Anode befindet sich innerhalb einer Glocke aus Steinzeug, deren untere Kante in ziemlicher Tiefe unter der Anode liegt. Auf beiden Seiten der Glocke ist je eine als Kathode wirkende Eisenplatte angebracht, welche mit der anderen ausserhalb des Bades durch einen Kupferstab verbunden ist. In dem zwischen der Glockenkante und dem unteren Ende der Anode befindlichen Raum, welcher für den Erfolg des Verfahrens von grösster Bedeutung ist, bildet sich während der Elektrolyse eine Flüssigkeitsschicht in der Weise, dass die Anodenflüssigkeit über die Kathodenflüssigkeit zu liegen kommt. Letztere nimmt von oben nach unten an Stärke zu und erreicht ein Maximum an der Glockenöffnung und im übrigen Kathodenraum ausserhalb der Glocke. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse nähert sich die trennende Schicht, die sowohl chlor- wie alkalifrei ist, allmählich der Anode. Um die hierdurch auftretenden Störungen zu vermeiden, wird ununterbrochen oder in

1) Engl. Patent Nr. 16129. Vom deutschen Patentamt ist bislang ein Patent noch nicht ertheilt worden.

kurzen Zwischenräumen concentrirte Salzlösung durch ein mit der Glocke verbundenes Rohr zugeführt. Die Menge der zuzuführenden Salzlösung richtet sich nach der Geschwindigkeit der aufwärts strebenden Salzlösung, welche ihrerseits von der jeweiligen Stromstärke ab-

Fig. 154.



hängig ist. Hält man die Lage der mittleren trennenden Schicht unverändert, so fliesst auch die Alkalilösung [1]) durch einen Ueberlauf aus dem Bad mit derselben Geschwindigkeit ab, mit welcher die Salzlösung in den Anodenraum eintritt. — Im Weiteren besagt die Patentschrift nur, dass der Apparat in verschiedener Weise abgeändert werden kann, ohne dass jedoch darauf aufmerksam gemacht wird, auf welche Punkte es besonders ankommt. Vermuthlich muss man das Chlorgas ununterbrochen aus der Glocke abpumpen bez. in dieser dauernd ein, wenn auch schwaches, Vacuum aufrecht halten. — Dass das Verfahren lebensfähig ist, geht daraus hervor, dass eine aus einer grösseren Anzahl von Bädern bestehende Anlage seit mehr als Jahresfrist in durchaus befriedigender Weise arbeitet und bei einem Aufwand von 600 Pf. entsprechend 350 Kilowatt am Schaltbrett durchschnittlich in 24 Stunden 3000 k Kalihydrat entsprechend 3333 k 90proc. Handelswaare oder 2200 k Natronhydrat entsprechend 2300 k 96proc. Handelswaare neben 2000 k Chlor entsprechend 5400 k Chlorkalk mit einem Gehalt von 35 bis 36 Proc. bleichendem Chlor liefert. — In Bezug auf die Stromausbeute, welche die drei beschriebenen Verfahren gewähren, ist zu bemerken,

1) Die Aufarbeitung dieser Lauge, welche neben unverändertem Chlorid 100 bis 150 g Alkalihydrat im Liter enthält, erfolgt in der beim Diaphragmenverfahren angedeuteten Weise.

dass diese beim Quecksilberverfahren etwa 90 Proc., beim Diaphragmenverfahren 80 bis 85 Proc. und beim Glockenverfahren 85 bis 90 Proc. der Theorie beträgt, während in 1 Bad 4 bis 5 Volt vernichtet werden. Trotz der höheren Stromausbeute gestaltet sich aber das Arbeiten mit Quecksilber nicht vortheilhafter als mit Diaphragma oder mit Glocke, und selbst der Umstand, dass im ersten Fall direct chloridfreie und concentrirte Alkalilauge erhalten wird, ist nicht von ausschlaggebender Bedeutung für die Frage, ob das Quecksilberverfahren den beiden anderen erheblich überlegen ist. Es kommen eben für die Rentabilität eines Betriebes auch noch die Kosten der Anlage [1]), der Reparaturen u. s. w. in Betracht, und von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet dürfte sich das Glockenverfahren als das vortheilhafteste erweisen.

Zur Herstellung von Hypochlorit zur Desinfection wird nach A. E. Woolf (Ind. électro-chim. 3, 108) Meerwasser elektrolytisch zersetzt. Bei der Einrichtung in Havana liefern 2 Dampfmaschinen, jede zu 250 Pf. 4 Crocker Wheeler-Dynamos, welche jede bei 12 V. 4500 A. liefern. Eine Pumpe hebt das Meerwasser in 4 kreisrunde Becken, von denen jedes 417 Platin-Iridium-Anoden und 425 Zink-Kathoden enthält. Nach der Elektrolyse enthält die Lösung die Hypochlorite von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium nebst Spuren von Brom und Jod; in 1 *l* der Lösung sind 1,25 g wirkungsfähiges Chlor befindlich, und die Einrichtung kann in 24 Stdn. 725 cbm Desinfectionslösung liefern. Damit sollen die Strassen, die Abwässer und der Hafen desinficirt werden.

Elektrolyse von Chloralkalien. Nach A. Brochet (Bull. chim. 1900, 196) wird beim Elektrolysiren einer kalten neutralen Lösung von Chlorkalium die ganze zugeführte Elektricitätsmenge zur Bildung von Kaliumhypochlorit verbraucht, welches theilweise wieder zerstört wird, entweder durch Reduction an der Kathode (durch Zufügen von Chromat zu verhindern), oder durch Umwandlung in Chlorat. Die Menge von Hypochlorit, welche in Lösung gehen kann, ist also begrenzt, und ist diese Grenze erreicht, so wird jede neu sich bildende Menge Hypochlorit in eine äquivalente Menge Chlorat umgewandelt. Elektrolysirt man eine warme, neutrale Chlorkaliumlösung, so verläuft die Reaction in ähnlicher Weise, aber das Hypochlorit wandelt sich leichter in Chlorat um, die Lösung schliesst weniger Hypochlorit ein, so dass die Reduction an der Kathode schwächer ist. Handelt es sich um die Elektrolyse einer alkalischen Chlorkaliumlösung, so wird auch zunächst Hypochlorit gebildet; daneben treten die Zersetzungsproducte des Wassers auf, doch wird ein Theil des Sauerstoffs an der Anode zur Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat verbraucht.

Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma. Nach F. Förster und F. Jorre (Z. anorg. 33, 158)

---

1) Anlagen, welche mit weniger als 1000 Pf. arbeiten, erscheinen im Allgemeinen von vornherein heute nicht mehr concurrenzfähig.

bildet sich bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen im Anodenraum freies Chlor, das zum Theil in der Chloridlösung gelöst bleibt. Alkaliionen treten durch das Diaphragma aus. Aus dem Kathodenraum dringen Hydroxylionen ein, welche sich zunächst einem Chlorüberschuss gegenüber befinden, mit dem sie im Sinne der Gleichung:

$$\overset{+}{R} + \overset{-}{OH} + Cl_2 = \overset{+}{R} + \overset{-}{Cl} + HOCl$$

unterchlorige Säure bilden. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse dringt immer mehr Alkali in die Anodenzelle, während die in ihr enthaltene Flüssigkeit mit der Abnahme der Chloridconcentration immer mehr Chlor löst. Die Zunahme des letzteren erfolgt aber langsamer als die des Alkalis, so dass nach einiger Zeit die einwandernden Hydroxyle weniger als die zwei von obiger Gleichung geforderten Chloräquivalente vorfinden. Dann entsteht in der Lösung unterchlorigsaures Salz. Letzteres reagirt nun mit dem in der Lösung vorhandenen Ueberschuss von unterchloriger Säure unter Bildung von Chlorat:

$$2HOCl + \overset{+}{R} + \overset{-}{OCl} = \overset{+}{R} + \overset{-}{O_3Cl} + 2\overset{+}{H} + 2\overset{-}{Cl}.$$

Die hierbei entstehende Salzsäure zerlegt wieder das Hypochlorit und der Process erreicht sein Ende, wenn $^1/_3$ des Hypochlorits oxydirt ist. Die Menge der verbrauchten unterchlorigen Säure wird dabei wieder ersetzt und schliesslich befindet sich aller noch vorhandene Hypochloritsauerstoff in Form von freier unterchloriger Säure, der anfangs als unterchlorigsaures Salz vorhandene active Sauerstoff in Form von Chlorat in der Lösung. Die Menge der freien unterchlorigen Säure erreicht in Folge der durch das Diaphragma eindringenden immer grösseren Alkalimengen allmählich ihr Maximum, da sie durch die letzteren reichlicher neutralisirt als neugebildet wird. Die neutralisirten Theile werden wieder zur Chloratbildung herangezogen und die Menge der freien unterchlorigen Säure sinkt allmählich. Zuletzt entsteht ausschliesslich Hypochlorit. — So lange noch freie unterchlorige Säure gebildet wird, werden auf je ein Hydroxylion 2 Chloräquivalente verbraucht und im gleichen Verhältniss bleibt die Chlorausbeute hinter der Alkaliausbeute zurück. Das ist vorzugsweise Anfangs der Fall, später nähert sich die Chlorausbeute der Alkaliausbeute immer mehr. Im secundären Vorgang entsteht Chlor in geringer Menge dadurch, dass die unterchlorige Säure nicht nur auf Hypochlorit, sondern auch auf das Chlorid oxydirend wirkt und die dabei entstehende Salzsäure mit weiterer unterchloriger Säure Chlor liefert:

$$3HOCl + \overset{+}{R} + \overset{-}{Cl} = \overset{+}{R} + \overset{-}{ClO_3} + 3\overset{+}{H} + 3\overset{-}{Cl},$$

$$3\overset{+}{H} + 3\overset{-}{Cl} + 3HOCl = 3H_2O + 3Cl_2.$$

Andererseits nehmen auch $\overset{-}{ClO}$-Ionen an der anodischen Entladung theil, wobei Sauerstoff, der sonst zur Chloritbildung dient, zur Rückbildung von freier unterchloriger Säure Verwendung findet. Allgemein wird gefunden, dass die Chlorausbeuten etwas geringer sind als die

Alkaliausbeuten. Höhere Chlorausbeuten könnte man durch fortgesetzte Neutralisation mittels Salzsäure erzielen.

Für Alkalielektrolyse empfiehlt Weightmann (Eng. Min. 70, 128) besonders Platindrahtspiralen als Elektroden.

Die Löslichkeit von Chloralkalien in Aetzalkalien für elektrolytische Zwecke bestimmte Winteler (Z. Elektr. 1900, 360); hier mögen nur folgende Tabellen gekürzt wiedergegeben werden:

Löslichkeitstabelle für wässerige Chlorkaliumlösung in Aetzkali bei 20°.

1 *l* enthält g KOH	1 *l* enthält g KCl	Volumgewicht	1 *l* enthält g KOH	1 *l* enthält g KCl	Volumgewicht	
20	285	1,185	440	55	1,365	
40	265	1,192	460	50	1,375	
60	245	1,200	480	44	1,385	
80	226	1,205	500	40	1,397	
100	211	1,210	520	35	1,410	
120	199	1,215	540	31	1,420	
140	185	1,220	560	27	1,430	
160	171	1,225	580	24	1,440	
180	159	1,235	600	22	1,450	
200	148	1,245	620	20	1,460	
220	137	1,255	640	17	1,470	
240	128	1,265	660	15	1,480	
260	120	1,275	680	15	1,490	
280	112	1,285	700	14	1,500	
300	104	1,295	720	13	1,510	
320	96	1,305	740	13	1,520	
340	89	1,315	760	12	1,530	
360	81	1,325	780	12	1,540	
380	74	1,335	800	11	1,550	
400	68	1,345	820	10	1,565	
420	61	1,355	840	9	1,575	Lösung erst. b. Berührung

Löslichkeitstabelle für Chlornatrium in Aetznatron bei 20°.

1 *l* enthält g NaOH	1 *l* enthält g NaCl	Volumgewicht	1 *l* enthält g NaOH	1 *l* enthält g NaCl	Volumgewicht
20	308	1,210	340	90	1,345
40	302	1,225	360	80	1,355
60	286	1,235	380	71	1,365
80	269	1,245	400	61	1,375
100	253	1,250	420	52	1,385
120	236	1,252	440	45	1,395
140	221	1,265	460	39	1,405
160	205	1,275	480	34	1,415
180	189	1,280	500	30	1,425
200	173	1,290	520	27	1,435
220	159	1,295	540	26	1,445
240	146	1,303	560	25	1,450
260	134	1,310	580	23	1,460
280	124	1,320	600	22	1,470
300	112	1,330	620	20	1,480
320	101	1,335	640	18	1,490

Löslichkeitstabelle für Natriumchlorat in Natriumchlorid bei 20°.

g NaCl im Liter	g $NaClO_3$ im Liter	Volumgewicht	g NaCl im Liter	g $NaClO_3$ im Liter	Volumgewicht
10	661	1,424	160	423	1,374
20	645	1,421	170	403	1,369
30	630	1,418	180	382	1,362
40	615	1,415	190	360	1,355
50	599	1,412	200	338	1,345
60	582	1,409	210	315	1,335
70	566	1,406	220	287	1,324
80	551	1,404	230	257	1,313
90	537	1,401	240	228	1,301
100	522	1,398	250	197	1,289
110	507	1,394	260	170	1,276
120	491	1,391	270	135	1,263
130	476	1,387	280	105	1,249
140	459	1,383	290	78	1,235
150	442	1,379	300	55	1,217

Löslichkeitstabelle für Kaliumchlorat in Chlorkalium bei 20°.

g KCl im Liter	g $KClO_3$ im Liter	Volumgewicht	g KCl im Liter	g $KClO_3$ im Liter	Volumgewicht
10	58	1,050	140	22,5	1,108
20	49	1,050	150	21,5	1,113
30	43	1,050	160	21,0	1,119
40	39,5	1,054	170	20,5	1,124
50	36,5	1,058	180	20,0	1,130
60	34	1,064	190	20,0	1,135
70	32	1,070	200	20	1,140
80	30	1,075	210	20	1,145
90	28	1,081	220	20	1,150
100	27	1,086	230	20	1,156
110	25,5	1,091	240	20	1,161
120	24,5	1,098	250	20	1,168
130	23,5	1,103			

Die elektrolytische Herstellung von Legirungen aus Schwermetall und Alkali- bez. Alkalierdmetall geschieht nach Ch. E. Acker (D. R. P. Nr. 110 548) durch Vorüberführung des als Kathode dienenden Schwermetalles an der Anode, so dass die Legirung sofort nach ihrer Bildung von der Erzeugungsstelle in einen Sammelraum geführt wird, welcher mit dem Schwermetallraum des Zersetzungsbehälters communicirt, um der Legirung Gelegenheit zu geben, sich nach Maassgabe des Leichtmetallgehaltes, in dem Sammelraum zu schichten, wobei die leichtmetallreichste specifisch leichteste Legirung in dem Flüssigkeitsdruck des Zersetzungsraumes entsprechender Höhe abgeführt werden kann, während die specifisch schwerste Legirung in den Schwermetallraum des Zersetzungsbehälters zurück-

sinkt, um von Neuem an der Anode vorbeigeführt zu werden, wobei die leichtmetallreichste specifisch leichteste Legirung in dem Flüssigkeitsdruck des Zersetzungsraumes entsprechender Höhe des Sammelraumes abgeführt werden kann.

Zur Herstellung von möglichst wasserfreiem Alkalihydrat aus Alkali-Bleilegirungen mittels Dampf leitet Ch. E. Acker (D.R.P. Nr. 107 226) den Dampf in die geschmolzene Legirung unter die Oberfläche derselben und in solchem Maasse ein, dass er vollständig für die Zersetzung der Legirung verbraucht wird, um so eine Verdünnung des entstandenen Alkalihydrates durch unzersetzt gebliebenen Wasserdampf möglichst zu verhindern.

Elektrolyse geschmolzener Salze. Nach A. Helfenstein (Z. anorg. 23, 255) nimmt beim Wachsen der Temperatur die Ausbeute ab. Bei 40 Minuten Elektrolyse mit 2 Amp. und 35 mm Elektrodenabstand ergab sich

t	Ausbeute
540°	96,33
600°	92,93
700°	87,57
800°	65,87
900°	37,99
956° Siedep.	0,0

Bei höheren Stromdichten steigt die Ausbeute (t = 600°, Abstand 35 mm).

t	Ausbeute
0,5	80,05
1,0	87,63
2,0	92,93
30	96,7

Je grösser der Abstand, desto grösser die Ausbeute (600°; 1 Amp.).

Elektrodenentfernung	Ausbeute
2,5	77,5
5,0	79,23
10	81,26
25	85,35
60	87,54

Bei hohen Temperaturen entstehen um die Kathode herum schwarze Nebel von metallischem Blei. Bei längerem Warten wird diese Lösung klar, das Metall löst sich also in der Schmelze. Das gelöste Metall destillirt von der Oberfläche fort, wird auch zum Theil an der Anode von Chlor oxydirt, so dass von der Kathode zur Anode ein Diffusionsgefälle auftritt, welches Reststrom und Verringerung der Ausbeute veranlasst. — Frisches Bleichlorid ergibt an der Kathode Blei, an der Anode Chlor. Das Blei löst sich zunächst schnell im Elektrolyten, der Lösungsvorgang verlangsamt sich, bis zwischen dem Lösungsvorgang einerseits und der Verdampfung des Bleies und seiner Oxydation durch das ebenfalls, aber weniger lösliche Chlor anderseits ein Gleichgewichtszustand eingetreten



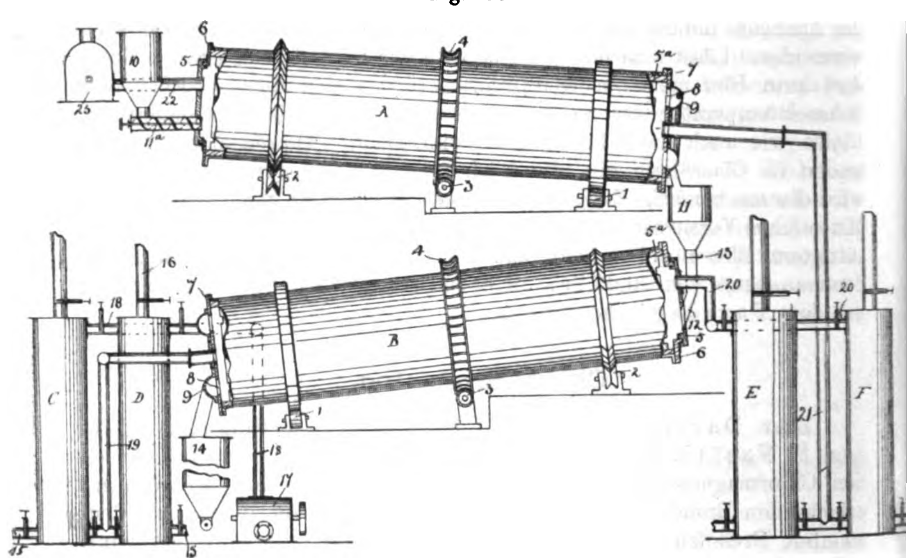
ist. Mechanische Umrührung durch die Gasentwickelung begünstigt den Reststrom. Bei höherer Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit des Metalles zu, der Verlust steigt. Bei höherer Stromdichte überwiegt die Abscheidung mehr und mehr den Verlust; der Verlust nimmt relativ ab. Bei grösserem Elektrodenabstand wird die Bewegung der Schmelze geringer, und die Diffusion wird erschwert, die Ausbeute nimmt also zu. Diese Fehlerquellen lassen sich zum Theil vermeiden. Lässt man das Salz oberhalb der Kathode zufrieren, so kann dort kein Blei mehr fortdestilliren. Arbeitet man dicht oberhalb der Schmelztemperatur des Salzes, so verringert sich die Löslichkeit des Bleies wie auch die Diffusionsgeschwindigkeit. Kapselt man die Elektroden in Glasröhren ein, die Löcher für die Stromleitung haben, so wird die mechanische Bewegung der Schmelze auf ein Minimum reducirt. Mit solcher Versuchsanordnung und schon gebrauchtem, also an Blei gesättigtem Bleichlorid erhielt man bei 520° und 0,5 bis 1 Amp. eine Stromausbeute von 99,98 Proc., d. h. so gut wie völlige Uebereinstimmung mit dem Faraday'schen Gesetz.

Chlor, Brom, Jod.

Zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium setzt P. Naef (D. R. P. Nr. 109 662) Chlormagnesium oder ein Gemisch von Chlormagnesium und Magnesia nach einander in zwei dauernd arbeitenden Drehöfen der Wirkung von erhitzter Luft so aus, dass dem zweiten Drehofen in Winderhitzern vorgewärmte Luft zugeführt wird, während das am anderen Ende des Ofens entweichende Gemisch von Luft und Chlor von Neuem in Winderhitzern erwärmt und hierauf dem ersten Drehofen zu weiterer Einwirkung auf frisches Chlormagnesium zugeführt wird. Hierdurch ist es möglich, ein concentrirtes Chlorgas mit sehr geringem Ueberschuss von Luft zu erzeugen, so dass Brennmaterial gespart wird. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei Drehöfen einer Construction, die eine sehr innige Mischung von festem Material und Gas gestattet. Das Material wird continuirlich in den oberen Ofen eingeführt; ebenso fällt es ununterbrochen aus demselben in ein Sammelgefäss, aus welchem es in den unteren Ofen gelangt. Nachdem es letzteren durchlaufen hat, besteht es hauptsächlich aus Magnesiumoxyd. — Die Luft wird vor dem Eintritt in den unteren Ofen in Winderhitzern erhitzt und tritt dort in innige Berührung mit dem schon grossentheils in Magnesiumoxyd umgewandelten Material. Das aus dem unteren Ofen abgezogene verdünnte Chlorgas wird nun in Winderhitzern wieder auf höhere Temperatur gebracht und tritt in den oberen Ofen ein. Zur Erhitzung der Luft und des verdünnten Chlorgases können continuirliche Erhitzer verwendet werden; gewöhnlich werden sich aber die discontinuirlichen Oefen, wie sie z. B. zur Erhitzung der Luft für Hochöfen verwendet werden, besser bewähren. — In Fig. 155 zeigen A und B die beiden Drehöfen, in denen die Umsetzung stattfindet.

Die Oefen ruhen auf Rollen *1*, während V-förmige Rollen *2* das Herabgleiten der Cylinder verhindern. Jeder Ofen wird mit Hilfe eines Schneckenrades *3* angetrieben, das in einen den Cylinder umgebenden Zahnkranz *4* eingreift. Innen sind die Cylinder mit einer feuerfesten

Fig. 155.



Auskleidung *5a* versehen, sowie mit durchlochten Scheidewänden zum Heben und Rühren des Materials. Die Scheidewände bewirken eine sehr feine Vertheilung des Materials, indem sie es in feinem Regen über den ganzen Querschnitt des Ofens fallen lassen. Am oberen Ende ist jeder Ofen durch eine feste Platte *5* geschlossen, welche gegen die sich drehende Endplatte *6* abdichtet. Die Platte *5* hat eine Einmündung für festes Material und ein Abführungsrohr für Gas. Unten ist jeder Ofen durch eine Endplatte *7* abgeschlossen, die sich mit dem Ofen dreht; sie hat Löcher *8* zum Austritt des festen Materials. Die Löcher *8* werden von einem dicht anschliessenden Ring *9* überdeckt, in welchen das Material entleert wird. — Die Mischung von Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid wird in das Gefäss *10* gefüllt; die Transportschnecke *11a* schiebt diese Mischung ununterbrochen in den Ofen *A*. Nachdem das Material durch den Ofen gegangen ist, fällt es in das Gefäss *11* und durch Röhre *12* in den Ofen *B*. Das Gefäss *11* dient dazu, um einen der Oefen kurze Zeit zwecks Reparatur abstellen zu können, ohne den anderen ausser Betrieb zu setzen. Es wird dann ein Schieber *13* eingestossen, der aber sonst geöffnet ist. Nachdem das Material auch den Ofen *B* durchlaufen hat, gelangt es in das Gefäss *14*. Das feste Product besteht aus Magnesiumoxyd, welches für technische

Zwecke verwendet werden kann. — Die in den Ofen *B* einzuführende Luft wird in den Winderhitzern *C* und *D* erhitzt. Diese arbeiten abwechselnd, während durch den einen Luft geht, wird der andere erhitzt. Angenommen, *D* wird erhitzt und durch *C* geht die Luft. Eine Mischung von Gas und Luft tritt bei *15* in *D* ein und wird dort verbrannt. Die heissen Verbrennungsgase steigen durch das feuerfeste Material, mit dem der Erhitzer gefüllt ist, auf und entweichen, nachdem sie den grössten Theil der Wärme an das feuerfeste Material abgegeben haben, durch den Kamin *16*. Gleichzeitig tritt die Luft vom Gebläse *17* oben in den anderen Erhitzer *C* durch die Röhre *18* ein. Dieselbe wird beim Durchgang durch das heisse Füllungsmaterial erwärmt und tritt in erhitztem Zustande durch Röhre *19* in den Ofen *B* ein. Die heisse Luft wirkt in diesem Ofen auf das schon im oberen Ofen theilweise zersetzte Material und bewirkt eine vollkommenere Zersetzung des Chlorids, als dies mit den meisten anderen Verfahren möglich ist. — Das aus dem unteren Ofen entweichende verdünnte Chlorgas, welches nun bedeutend abgekühlt ist, tritt durch die Röhre *20* abwechselnd in einen der Winderhitzer *E* und *F*, die in derselben Weise arbeiten wie die Erhitzer *C* und *D*. Das erhitzte verdünnte Chlorgas verlässt die Erhitzer abwechselnd unten und geht durch die Röhre *21* in den oberen Ofen. In diesem wirkt das verdünnte Gas auf das an Magnesiumchlorid reichere Material, und es entweicht concentrirtes Chlor aus dem Ofen durch Röhre *22*. Um in dem ganzen Apparat ein kleines Vacuum zu halten, ist der Ventilator *23* zum Abziehen der Gase am Ende des Systems angeordnet. Das Chlorgas wird zur Herstellung von Chlorkalk verwendet und geht zu diesem Zweck durch passende Absorptionsapparate. — Der ganze Apparat arbeitet völlig automatisch und liefert einen ununterbrochenen Strom von Chlorgas in immer gleicher Stärke. Alle Handarbeit, die nöthig ist, besteht in Umstellung der Ventile an den Winderhitzern. Anstatt der dargestellten abwechselnd arbeitenden Gaserhitzer können auch ununterbrochen arbeitende verwendet werden, da in diesem Falle das Gas nicht unter Druck durch den Apparat gepresst werden muss. — Die auf irgend eine geeignete Art hergestellte Mischung von Magnesiumoxyd und Chlorid wird gewöhnlich möglichst trocken in den oberen Cylinder eingegeben. Da die Erhitzung allmählich ist und unter inniger Berührung mit dem durchgehenden Gas vor sich geht, wird vorhandene Feuchtigkeit bei niederer Temperatur und mit weniger Salzsäurebildung abgetrieben, als dies gewöhnlich der Fall ist.

Der Drehofen von P. Naef (D. R. P. Nr. 109234) soll besonders dienen zur Zersetzung von Metallchloriden, wie Magnesiumchlorid mit Luft bei der Herstellung von Chlorproducten. Der Apparat soll weiter Verwendung finden zur Ausführung von Reactionen, welche auf katalytischer Wirkung beruhen, wie z. B. zur Herstellung von Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid aus einem Gemisch von Schwefligsäuregas und Luft bei Gegenwart von Metalloxyden oder Platinschwarz. Der rotirende Apparat ist so eingerichtet, dass er durch

Heizkanäle geheizt werden kann, welche nicht mit der Reactionskammer des Ofens in Verbindung stehen, so dass die Feuergase nicht mit den gasförmigen Reactionsproducten in Berührung kommen. Ein besonderer Vortheil des neuen Ofens soll der sein, dass eine möglichst innige Berührung des festen Materials mit dem Gase stattfindet, so dass eine völlige Zersetzung des festen Productes mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Luft oder Gasen erzielt wird. Dieser Punkt ist namentlich bei der erwähnten Anwendung zur Zersetzung von Chloriden von hervorragender Bedeutung. Der Apparat ist weiter so eingerichtet, dass alle Theile des Ofens für Reparaturen und andere Arbeiten, wie zur Reinigung, leicht zugänglich gemacht sind. Fig. 156 zeigt einen Längsschnitt durch den Drehofen, Fig. 157 eine Seitenansicht des Ofens; Fig. 158 einen Schnitt nach der Linie 3—3, Fig. 159 einen Schnitt nach Linie 4—4. Der Mantel *10* von Schmied- oder Gusseisen ist aus Cylindern zusammengesetzt, welche durch Flantschen und Bolzen *12* zu-

Fig. 156.

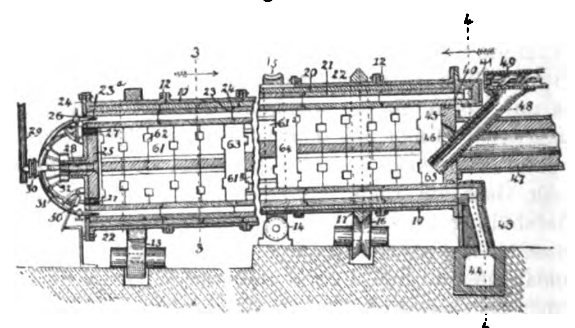


Fig. 157.



Fig. 158.

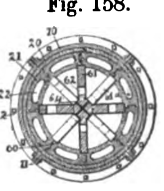
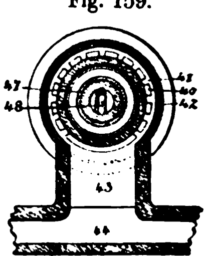


Fig. 159.



sammengehalten werden. Die einzelnen Cylinder sind zusammengesetzt aus Segmenten *11*, welche mit Flantschen und Bolzen verbunden sind. Diese Einrichtung ermöglicht, dass einzelne Segmente des eisernen Mantels entfernt und so Reparaturen an den Heizkanälen leicht vorgenommen werden können. Der Drehcylinder ruht auf Rollen *13*, deren Anzahl der Länge und Grösse des Ofens entsprechend gewählt wird. Der Ofen wird durch die Schnecke *14* und Schneckenrad *15* in Bewegung gesetzt. Ein Paar der Tragrollen *16* läuft in dem Ring *17*, welcher in

Segmenten auf den Cylinder aufgeschraubt ist. Diese Einrichtung verhindert ein Herabgleiten des Cylinders, wenn derselbe in geneigter Lage aufgestellt ist. Der eiserne Mantel *10* ist mit dünnen Backsteinen *20* oder mit einem anderen schlechten Wärmeleiter, wie Asbest, ausgekleidet. Darauf folgt die Auskleidung mit feuerfesten Kacheln *21*, welche die Heizkanäle des Ofens bilden. Die Hohlsteine *21* haben an den Verbindungsstellen Ränder *23* und Vertiefungen *24* zur Sicherung eines dichten Abschlusses der Feuerkanäle *22*. Zur Heizung des Ofens ist jeder Kanal *22* mit einem Brenner zur Verbrennung von Gas oder Oel versehen. Die Zeichnung zeigt in der Mündung jedes Kanales einen Gasbrenner *23a*. Das Heizgas wird durch die Röhre *29* zum Ofen geleitet. An dieselbe schliesst sich mit einer drehbaren Stopfbüchse *30* ein System von Zweigröhren *31*, welche das Gas in die einzelnen Kanalmündungen *26* vertheilt. Das System von Zweigröhren *31* dreht sich mit dem Ofen und kann durch Träger *32* von demselben getragen werden. Statt dessen kann auch jede einzelne Röhre an dem Deckel *24* befestigt werden. Die zur Verbrennung des Heizgases nöthige Luft tritt durch die Oeffnung *26* in den Heizkanal ein. — Das Ende des Ofens, an welchem die Entnahme des behandelten Materials stattfindet, ist mit dem eisernen Deckel *24*, welcher eine feuerfeste Auskleidung *25* hat, verschlossen. Dieser Deckel hat ausser den Oeffnungen *26*, welche die Gasbrenner tragen, Oeffnungen *27* zur Entnahme des Erzes, ferner einen central angeordneten Einlass *28* für Luft oder Gas in die Reactionskammer. Am entgegengesetzten Ende des Ofens werden die Feuergase aus den Kanälen *22* durch Oeffnungen *40* in den ringförmigen Kanal *41* geleitet. Dieser Kanal *41* befindet sich in dem feststehenden Ring *42* und steht unten durch Kanal *43* mit dem Rauchkanal *44* in Verbindung, welcher zum Kamin führt. Dieses Ende des Ofens ist durch die Platte *45* geschlossen. An dieselbe schliesst sich die sich nicht drehende Röhre *47* an, welche die Gase aus dem Reactionsraume durch die Oeffnung *46* in der Endplatte abführt. — Das zu behandelnde Material wird dem Ofen ununterbrochen durch die Schnecke *49* und das in den Ofen reichende geneigte Rohr *48* zugeführt. — Wenn statt gewöhnlicher Luft heisse Luft oder ein anderes Gas in die Reactionskammer geführt werden soll, so wird die Röhre *28* mit dem Apparate verbunden, in dem das Gas oder die heisse Luft erzeugt wird. Das behandelte Material wird durch die Oeffnungen *27* entnommen. Letztere sind mit automatisch wirkenden Deckeln *50* versehen. — Die Hohlsteine *21* haben Rinnen *60*, welche parallel mit der Achse des Cylinders laufen. Die Scheidewände *61*, welche aus gebrannter Scharmotte hergestellt und mit Oeffnungen *62* versehen sind, werden an dem Umfang des Cylinders in diesen Rinnen festgehalten. In der Achse des Cylinders *64* stossen die Scheidewände mit keilförmig angeordneten Flächen zusammen und halten sich gegenseitig fest. Da diese Flächen, welche unter sich einen Winkel von 90° bilden, bedeutend grösser sind als die Querschnittsflächen der Scheidewände und keilförmig in einander greifen, so wird auf diese Weise eine

solide Unterstützung der Scheidewände durch sich selbst erzielt. — Die Scheidewände theilen den Cylinder in mehrere Abtheilungen. Wenn sich der Cylinder dreht, heben dieselben das feste Material und setzen es in dünnen, sich bewegenden Lagen der Einwirkung des Gases aus. Dadurch, dass das Material als feiner Regen durch die Oeffnungen *62* fällt, wird die Einwirkung von Gas und festem Stoff auf einander noch weiter erhöht. — Um über den ganzen Querschnitt des Cylinders einen Regen von festem Stoff zu erzeugen, sind die Scheidewände in mehreren, der Länge nach getrennten Systemen angeordnet. Fig. 156 zeigt drei solcher Systeme mit dazwischen liegenden offenen Räumen *63* und *64*. Das erste System vom Beschickungsende des Cylinders aus hat die Scheidewände in der Stellung, wie Fig. 158 sie im Schnitt zeigt. Das zweite System hat die Stellung *61a* und ist also um 90° gegen ersteres verschoben. Das dritte System ist wieder in gleicher Lage wie das erste und also gegenüber dem zweiten auch um 90° verschoben. Diese Anordnung ist wichtig, da sie die Wirkung von festem Stoff und Gas auf einander erhöht, und da sie die Erneuerung der Scheidewände gestattet ohne Berührung der Hohlsteine. Am Beschickungsende des Ofens befindet sich ein freier Raum *65*. — In Fällen, wo die Trennung von Heizgasen und Reactionsgasen nicht nöthig ist, kann der Cylinder mit einer soliden Auskleidung ohne Kanäle versehen werden.

Darstellung von Sulfaten und Chlor aus Chloriden. A. Clemm (D. R. P. Nr. 115 250) bezweckt die Darstellung von Sulfaten und Chlor durch Ueberführung eines trockenen Gemenges von schwefliger Säure und Sauerstoff bez. Luft über Chloride. Sie besteht darin, dass man einerseits die mit dem Gasgemisch zu behandelnden Chloride bis über die Schmelztemperatur hinaus erhitzt, andererseits aber das für die Reaction schädliche Zusammenfliessen der geschmolzenen Chloride dadurch vermeidet, dass man sie mit schwer bez. unschmelzbaren Stoffen, z. B. Thon oder Gyps oder ähnlich wirkenden Bindemitteln, versetzt. Bei richtiger Führung der Reaction bilden sich dann unter den angegebenen Bedingungen Sulfate unter Freiwerden von Chlor, z. B.:

$$2NaCl + SO_2 + 2O = Na_2SO_4 + 2Cl.$$

Um diesem Resultat der Umsetzung möglichst nahe zu kommen, ist es nothwendig, dass stets ein Ueberschuss von Sauerstoff bez. Luft vorhanden ist und dass man zeitlich und räumlich für genügende Gelegenheit zur Bildung von Sulfaten und Chlor sorgt, indem man der Operation einen langsamen Verlauf gibt und den sauren Gasen eine möglichst grosse Oberfläche zur Einwirkung darbietet. — Man lässt bei Umwandlung der Chloride, z. B. des Chlornatriums in das entsprechende Sulfat und Chlor schweflige Säure entweder mit der bei ihrer Entwickelung entstehenden Hitze oder unter Zuhilfenahme äusserlich zugeführter Wärme mit Sauerstoff bez. Luft direct auf das vorher mit dem Thon, Gyps oder dgl. versetzte, bis über die Schmelztemperatur hinaus erhitzte Chlorid einwirken, wobei, wenn der Process langsam verläuft, das entsprechende Sulfat gebildet wird und Chlor in Freiheit tritt. Das ent-

weichende Chlor wird zu seiner Reinigung von etwa gebildeten Schwefeloxychloriden durch concentrirte Schwefelsäure, wenn zweckmässig auch noch durch Wasser geleitet und kann dann weiter verarbeitet werden. Die gewonnenen Sulfate können durch Lösen und Krystallisiren oder auf andere zweckmässige Art und Weise in für den Handel geeignete Form übergeführt werden. Auch ist deren directe Verwendung vielfach möglich. Es gelingt z. B., mit einem Zusatz von nur 5, höchstens 10 Proc. Thon eine Masse zu erhalten, die bei der angegebenen, gerade über dem Schmelzpunkt der Chloride liegenden Reactionstemperatur nicht zusammenfliesst. Man nimmt eine gewisse Menge Salz, fügt 5 Proc. Thon hinzu, formt die Masse nach Zusatz einer gewissen Menge Wasser zu Kugeln und trocknet diese. Alsdann füllt man sie in einen Schachtofen ein, aus dem das Sulfat fortlaufend in der gleichen Menge unten ausgezogen wird, wie die Chloridkugeln oben eingefüllt werden. Die heisse schweflige Säure mit dem nöthigen Ueberschuss an Luft tritt unten in den mit Kugeln gefüllten Schacht ein und leitet die gewünschte Reaction bei entsprechender Hitze ein, indem sich einerseits Sulfat bildet, andererseits Chlor entbunden wird. Wenn das nun gebildete Sulfat mit nur 5 Proc. Thon vermischt ist, so ist es zur Glasfabrikation direct verwendbar; es liesse sich sogar wahrscheinlich auf Soda verschmelzen. Es lassen sich ferner alle Stassfurter Salze, rohe sowohl wie sogenannte Bühnensalze und gereinigte, zur Gewinnung von Chlor und Sulfaten benutzen, und sind diese letzteren, wenn sie mit einigen Procenten Thon vermischt sind, ohne weitere Reinigung direct als Düngemittel verwendbar. Dass durch Auflösen, z. B. des Natriumsulfats, gereinigtes krystallisirtes und calcinirtes Glaubersalz, wie letzteres von den Anilinfarben zum Verdünnen der Farbstoffe sehr gesucht ist, sich gewinnen lässt, bedarf kaum der Erwähnung. Es können auch Gemische verschiedener Chloride unter sich oder aber Gemische der Chloride mit anderen Salzen zur Ausführung des Verfahrens verwendet werden. Anstatt des Gemisches von schwefliger Säure und Sauerstoff (Luft) lässt sich auch bereits fertig gebildetes Schwefelsäureanhydrid mit Sauerstoff (Luft) in den Process einführen.

Herstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff. Nach H. Pataky (D. R. P. Nr. 114219) wird ein Apparatensystem aus Thon, das sich in einem zum Heizen und Kühlen eingerichteten Wasserbade befindet, mit grob gepulverter Holzkohle beschickt und in dieses dann gleichzeitig Chlor und Wasserstoff in molecularen Mengen oder unter Vorwalten von Wasserstoff eingeführt. Auf der Oberfläche der Kohle verbindet sich dann das Chlor und das Wasserstoffgas zu Salzsäuregas, welches durch die Kohle absorbirt wird. Im Anfang ist es vortheilhaft, den Apparat durch das Wasserbad etwas anzuwärmen. Später, wenn die Salzsäurebildung lebhafter im Gange ist, erübrigt sich diese Erwärmung, ja bei sehr lebhafter Entwickelung ist es sogar angezeigt, durch das Wasserbad den Apparat zeitweilig zu kühlen. Sobald das Maximum der Absorption der Salzsäure durch die Kohle erreicht ist,

wird durch die weitere Bildung von Salzsäuregas aus neu eingeführtem Chlor und Wasserstoff die gebundene Salzsäure in dem Maasse von der Kohle abgegeben, als sich neue Salzsäure bildet. Es findet so eine regelmässige Entwickelung von Salzsäure statt, und wenn hierbei Chlor- und Wasserstoff im genauen molecularen Verhältniss oder vorsichtshalber Wasserstoff in etwas überwiegender Menge zugeführt wird, so erhält man chemisch reine, vor allem chlorfreie Salzsäure als directes Vereinigungsproduct von Chlor und Wasserstoff. Das so gebildete Salzsäuregas wird dann in Wasser aufgefangen und in üblicher Art weiter verwendet (?).

Gewinnung reiner arsenfreier Salzsäure. Harkort'sche Bergwerke und Chemische Fabriken (D. R. P. Nr. 109 488) haben gefunden, dass, während es nicht möglich ist, arsenfreie und weiterhin chemisch reine Salzsäure durch Fällung des Arsens mittels Zinnchlorürs in der rohen Säure und darauf folgende Destillation der letzteren zu erhalten, dies leicht und glatt gelingt, wenn man Salzsäuregase mit Lösungen von Zinnoxydulverbindungen, am zweckmässigsten mit einer Zinnchlorürlösung, in Berührung bringt, sei es, indem man das Gas durch die in einem geeigneten Behälter befindliche Zinnlösung leitet, sei es, indem man es in Waschthürme oder Waschgefässe leitet, die mit der Lösung berieselt werden. Es tritt dann in kurzer Zeit eine Sättigung der Zinnlösung mit Chlorwasserstoff ein, so dass weiterhin Salzsäuregas nicht mehr von der Waschflüssigkeit aufgenommen wird. Durch diese einfache Waschung der gasförmigen Salzsäure mit Zinnchlorürlösung gelingt es leicht, arsenfreie und, bei Anwendung geeigneter Rohstoffe, auch chemisch reine Salzsäure zu erhalten. Am sichersten und schnellsten erfolgt die Reinigung der Säure, wenn die Temperatur der Waschflüssigkeit die Lufttemperatur nicht wesentlich überschreitet. Die gasförmige Salzsäure wird so in einer einzigen Operation vollständig und sehr leicht befreit von Arsen, Chlor, Eisen u. dgl., und liefert bei der Condensation eine chemisch reine Säure.

Flüssiges Chlor. A. Lange (Z. angew. 1900, 683) bestimmte einige Eigenschaften des flüssigen Chlors. Eisen wird erst bei 90° angegriffen. Andere Eigenschaften zeigen folgende Tabellen: siehe S. 391.

Nach den Bestimmungen des § 50 des Reichsgesetzblattes, Anlage B, Ziffer XLVI der Verkehrsordnung vom 15. November 1892 darf flüssiges Chlor nur in Behältern aus Schweisseisen, Flusseisen oder Gussstahl zur Beförderung mittels Eisenbahn aufgeliefert werden. Diese Behälter müssen nach amtlicher Prüfung einen inneren Druck von 50 Atm. ohne bleibende Veränderung ihrer Form und ohne Undichtheit zu zeigen aushalten; alljährlich muss diese Prüfung wiederholt werden. Die höchste zulässige Füllung beträgt 1 k flüssiges Chlor auf 0,9 *l* Fassungsraum des Behälters. Aus der letzten Bestimmung ergibt sich, dass flüssiges Chlor vom spec. Gewicht $1:0{,}9 = 1{,}11$ das Gefäss vollständig erfüllen würde. Dieses Gewicht hat flüssiges Chlor aber erst über 100°. Da nun der Prüfungsdruck der Behälter nach den eben citirten Bestimmungen 50 Atm.

Temperatur °	Specifisches Gewicht	Volumenänderung $v_0 = 1$	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient
—50	1,5950	0,9207	
—40	1,5709	0,9348	0,00153
—30	1,5468	0,9494	0,00158
—20	1,5216	0,9651	0,00165
—10	1,4957	0,9818	0,00175
0	1,4685	1,0000	0,00187
10	1,4402	1,0196	0,00199
20	1,4108	1,0409	0,00212
30	1,3799	1,0642	0,00226
40	1,3477	1,0896	0,00242
50	1,3141	1,1175	0,00259
60	1,2789	1,1482	0,00278
70	1,2421	1,1823	0,00301
80	1,2028	1,2209	0,00333
90	1,1602	1,2657	0,00376
100	1,1134	1,3189	0,00430

Temperatur °	Beobachteter Druck Atm.	Drucksteigerung für 1° Atm.	Berechneter Druck Atm.	Zusammendrückbarkeits-Coëfficient
34,0	16		17,3	
35,0	26		28	
36,0	36,5		38,7	
37,0	47,5		49,4	
37,3	52,5	10,7	52,7	0,000225
63,4	24,5		25,8	
64,4	32,5		34,1	
65,4	40,5		42,4	
66,9	55	8,3	54,9	0,000366
90,0	39,5		39,7	
91,0	46,5		46,5	
92,0	52,5		53,3	
93,3	62	6,8	62,1	0,000637

beträgt und die Grenze, bis zu welcher ein vorschriftsmässig gefüllter Behälter ohne jede Gefahr erwärmt werden darf, nach allgemein üblicher Sicherheitsannahme zu $^2/_3$ des Probedruckes, d. h. zu 33 Atm. angenommen werden kann, so kann die Temperatur des flüssigen Chlors bis auf etwa 90° steigen, ehe diese Grenze erreicht wird. Während nach den früheren Untersuchungen die erlassenen Transportvorschriften bezüglich Füllung und Probedruck die gleiche Sicherheit für Ammoniak und schweflige Säure ergaben (beide können, wenn das Material der Behälter den vorgeschriebenen Probedruck aushält, ohne jede Gefahr auf etwa 65° erwärmt werden), sind die Bestimmungen für flüs-

siges Chlor noch weitergehend. Eine Explosionsgefahr kann, einwandsfreie Metallcylinder vorausgesetzt, erst eintreten, wenn die mit der vorschriftsmässigen Maximalfüllung geladenen Behälter über 90° erhitzt werden.

Die Kaliumchloratexplosion zu St. Helens im Mai 1899 erklärt A. Ford (Eng. Min. 68, 662) durch plötzliche Entwickelung von Sauerstoff.

Einwirkung von Salzsäure auf Laubbäume. Nach Wieler (Z. angew. 1900, 1035) können nicht erst dann sog. Rauchschäden angenommen werden, wenn sich dieselben als Flecken auf den Blättern wahrnehmen lassen. Die Flecken entstehen durch Absterben der Zellen und sind die Folge der Einwirkung einer Säure von bestimmter Concentration. Weniger concentrirte Säure wird also nicht in dem Maasse schädigend einwirken. Ist diese aber ohne schädlichen Einfluss? Es ist wohl denkbar, dass die Functionen der Zelle gestört werden, ohne dass die Blattorgane eine Veränderung erleiden. In dem Rauchschadengebiete um Stolberg, Rhld., hat Wieler in Gemeinschaft mit Hartleb diese Frage für Eiche und Buche studirt bezüglich der Salzsäure und gefunden 1. dass die Athmung unter dem Einfluss der Säure gesteigert wird; 2. dass die Assimilation erheblich beeinträchtigt wird und 3. dass die Ableitung der Assimilationsproducte bedeutend verzögert wird. Die Versuche wurden mit 5 jährigen Topfpflanzen ausgeführt und zwar so, dass niemals sichtbare Rauchschäden entstanden. Redner schildert eingehend die Versuchsanordnung; er fand, dass bei Anwendung von 1 Vol. Salzsäure auf 3 bis 400 000 Vol. Luft sich die Athmung fast um das Doppelte steigerte. Die Beeinflussung der Assimilation lässt sich schon mit der Sachs'schen Jodprobe nachweisen. Die exacte Bestimmung der Assimilationsgrösse, d. h. die Bestimmung der verbrauchten Kohlensäure, ergab nach 9 stündiger Versuchsdauer bei einer Concentration von 1:500 000, dass für die Buche ein Assimilationsverlust von 55 bis 60 Proc., für die Eiche ein solcher von 42 Proc. entstanden war. — Die Hemmung der Ableitung der Assimilationsproducte wurde mit der Jodprobe bestimmt und nachgewiesen, dass, während im normalen Zustande nach etwa 12 Stunden alle Assimilate abgeleitet waren, dies nach Einwirkung der Salzsäure bei Weitem nicht der Fall war. Hörte die Einwirkung der Salzsäure auf, so machte sich eine Nachwirkung bemerkbar, so dass die vollständige Ableitung der Assimilationsproducte erst nach 48 Stunden erfolgt war. — Es erklärt sich durch diese Versuche die Verminderung des plastischen Materials, welches man stets bei Einwirkung saurer Gase beobachtet hatte, und zwar durch gesteigerte Athmung, verminderte Assimilation und Verzögerung der Zuleitung der Assimilate zu den Verbrauchsstellen. — Die Einwirkung höherer Concentration, sowie der Zusammenhang zwischen unsichtbaren und chronischen Rauchschäden sind einem späteren Studium vorbehalten, ebenso die Einwirkung der übrigen in den Rauchgasen vorkommenden Säuren.

Salpetersäure und Nitrate.

Zur Darstellung von Salpetersäure wird nach G. Glock (D. R. P. Nr. 110 254) Salpeter in einem heizbaren, mit Rührwerk verversehenen eisernen Kessel auf 120 bis 150° erhitzt. Alsdann wird die äquivalente Menge Schwefelsäure in einem oder mehreren dünnen Strahlen unter beständigem Umrühren und Erhitzen der Masse zufliessen gelassen. Es ist vortheilhaft, die Schwefelsäure vorher auf 100 bis 130° anzuwärmen. Wenn die berechnete Menge Schwefelsäure zugesetzt ist und die Bildung von Salpetersäuredämpfen aufgehört hat, erhöht man die Temperatur bis zur vollständigen Zersetzung des Salpeters. Man erleichtert letztere, indem man Wasser als Dampf oder in dünnem Strahle einleitet. Zum Schluss bläst oder saugt man Luft durch den Apparat und kann alsdann das feste, pulverförmige neutrale Natriumsulfat ausschöpfen. Natürlich kann man auch so verfahren, dass man von Anfang an den Salpeter auf etwa 250° erhitzt. Bei Anwendung von Kalisalpeter ist das Verfahren dasselbe.

Herstellung von Salpetersäure. Nach J. Vogel (Eng. Min. 69, 408) wurden nach dem Vorschlage von Lyte und G. Lunge Natriumnitrat und Eisenoxyd in einem Strome von Dampf und Luft erhitzt, die entweichenden Stickoxyde in Salpetersäure übergeführt. Man verwendet jetzt einen rotirenden, geneigt liegenden Gusseisencylinder von 45 cm Durchmesser mit 16 innen angegossenen, radialen, 2,5 cm langen Rippen. Eine Strecke von 1,80 m des Rohres liegt im Feuerraum. Da das Material gern an den Seiten festhängt, so klopfen Hämmer auf den Cylinder. Es ergab sich, dass das Natrium-Eisensalz an löslichen Salzen enthielt: 16,2 Proc. Na_2O oder 20,9 Proc. NaOH, 0,4 Proc. $NaNO_3$, 1,4 Proc. Na_2SO_4. Von den Natriumsalzen sind also 92 Proc. NaOH, 1,7 Proc. $NaNO_3$, 6,3 Proc. Na_2SO_4.

Perchlorate im Salpeter. Nach F. W. Dafert (Oesterr. Chemzg. 1900, 370) fand sich in den wenigen Proben älteren Handelssalpeters, welche aufzutreiben waren, kein Perchlorat, was für die Annahme spricht, die Verunreinigung des Salpeters durch Perchlorat erfolge erst in den letzten Jahren, sei es durch die Einführung eines neuen, auf die Verbesserung der Ausbeute abzielenden Reinigungsverfahrens oder aus anderen Gründen (Aufarbeitung alter Halden, Aufschliessung perchlorathaltiger Lager u. dgl.).

Zur Darstellung von reinen Alkalinitriten. Nach E. Divers (Chem. N. 81, 19) lässt man Salpetersäure auf Stärke so einwirken, dass in den erhaltenen Producten Stickoxyd in Ueberschuss gegen die Untersalpetersäure vorhanden ist. Das Gas leitet man in eine leere Flasche, in welcher sich Salpetersäure niederschlägt, dann in eine conc. Lösung eines reinen Alkalihydrates oder -carbonates. Kalium- und Natriumnitrit sind schwach gelblich gefärbt, sehr löslich in Wasser und geben gegen Lackmus alkalisch reagirende Lösungen. Die nitratfreien Lösungen können ohne Zersetzung zur Trockne verdampft werden.

Zur Bestimmung von Chlorid, Chlorat und Perchlorat neben einander muss man nach N. Blattner und J. Brasseur (Chemzg. 1900, 793) zuerst das Chlor des Chlorids nach gewöhnlichem Verfahren ermitteln, hierauf in einer zweiten Operation nach Reduction mittels schwefliger Säure das Chlor des Chlorids und Chlorats zusammen, und endlich in einer dritten Operation das Gesammt-Chlor des Chlorids, Chlorates und Perchlorates, worauf die Chlormenge jeder der 3 Chlor-Verbindungen bekannt ist.

Bestimmung von Nitriten neben Nitraten. Das Verfahren von H. Pellet (Ann. appl. 1900, 367) gründet sich darauf, dass Nitrite bei der Einwirkung von Eisenoxydulsalzen und Essigsäure unter Abscheidung von Stickstoffoxyd zerlegt werden, während Nitrate bei Gegenwart von Essigsäure keine Zersetzung erleiden. Unter diesen Bedingungen erhält man von Nitriten dieselbe Menge Stickstoffoxyd, wie von Nitraten nach dem Schloesing'schen Verfahren.

Sprengstoffe.

Schwemmvorrichtung für Schiesswolle von Selwig & Lange (D. R. P. Nr. 107 923). Die allgemeine Anordnung der Schwemmanlage ist aus Fig. 160 ersichtlich, in welcher N die Centrifuge bedeutet, S das dicht daneben aufgestellte Einwurfrohr für die Schiesswolle (im Folgenden mit „Schwemmapparat" bezeichnet), in welches auch der Einlauf des Schwemmwassers durch das Ventil B erfolgt, und welches durch das Knierohr R_1 mit dem eigentlichen etwas geneigten Schwemmrohr R verbunden ist. Der Schwemmapparat sowohl, wie auch das Schwemmrohr wird zweckmässigerweise aus säurefestem Steinzeug hergestellt. Die Einführung des Schwemmwassers erfolgt stets in der Weise, dass es die durch die Oeffnung E (Fig. 161 u. 162) in den Apparat hineingeworfene Schiesswolle in möglichst gleichmässiger Vertheilung umgibt, um darauf mit derselben zusammen in das eigentliche Schwemmrohr hinabzustürzen, in welchem das Weiterschwemmen der Schiesswolle stattfindet. Zweckmässig ist es dabei, wenn die einzelnen in den Apparat eintretenden Wasserstrahlen radial nach der Mitte zu, und zwar schräg nach unten gerichtet sind, so dass sie zusammen einen Trichter bilden, in welchen die Schiesswolle hineingeworfen wird. In Fig. 160 bis 164 bedeutet E die Einwurföffnung für die Schiesswolle, S das Einwurfrohr bez. den Einwurftrichter, in welchen das Schwemmwasser eintritt. Dasselbe kann cylindrische Form haben oder auch unterhalb des Wassereintrittes erweitert sein. Ueber der Einwurföffnung, die mittels eines Deckels geschlossen werden kann, ist eine Dunsthaube H angeordnet, an der sich oben ein Absaugrohr O mit Schieber befindet, welches mit einem Exhaustor verbunden wird. Das Schwemmwasser tritt durch das Ventil B zunächst in einen ringförmigen Raum D ein und aus diesem durch zweckentsprechende Austrittsöffnungen in das Rohr S aus. Fig. 163 zeigt einen Schwemmapparat,

bei welchem das Schwemmwasser aus acht Düsen in einzelnen nach der Mitte zu geneigten Strahlen austritt, welche beim Zusammenfliessen ebenfalls einen Trichter bilden. Bei dem in Fig. 161 dargestellten Schwemmapparate tritt das Wasser aus einer grösseren Anzahl kleiner Oeffnungen in senkrecht nach unten

Fig. 160.

Fig. 161.

Fig. 162.

Fig. 163.

Fig. 164.

gerichteten Strahlen aus, welche, indem sie zunächst die conische Wandung des Apparates treffen, zertheilt werden und darauf ebenfalls die Trichterform annehmen. Bei Anwendung des letztbeschriebenen Schwemmapparates ist der Wasserverbrauch ein sehr geringer, nämlich nur 7,5 bis 10 *l* die Secunde bei einer Weite des Schwemmrohres von 200 bis 300 mm.

Apparat zur Herstellung von Schiessbaumwolle von T. C. Henchmann (D. R. P. Nr. 114415) ist gekennzeichnet durch eine Kette, auf welche das zu nitrirende Material mit Hilfe einer am Umfange mit Rillen versehenen Trommel in dünner Lage aufgedrückt wird, um mit dieser Kette durch das mit Säure gefüllte und von einer Kühl- oder Heizflüssigkeit umgebene, die Trommel theilweise aufnehmende Gefäss nach bürstenartigen, rotirenden Cylindern geführt zu werden, welche das Material von der Trommel und der Kette abstreifen.

Zur Herstellung von Schiesspulver aus Nitrocellulose werden nach J. Okell (D. R. P. Nr. 114499) dünne Holzspäne, kurze oder ebenso geschnittene Strohfaser, Hanf, Flachs, Torf, ja selbst

Papier, überhaupt jede Pflanzenfaser, die nach einem beliebigen Verfahren erzeugt und gereinigt wurden, nitrirt, indem man dieselben etwa 2 Stunden lang mit einer Mischung von 1 Th. Salpetersäure von 1,49 bis 1,50 spec. Gew. und 3 Th. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. behandelt, wobei auf 1 Th. Cellulose 11 Th. des Säuregemisches kommen und die Temperatur 21° nicht übersteigen darf. Die überflüssige Säure wird dann ausgepresst, die nitrirte Cellulose sorgfältig gewaschen, dann bei 40 bis 50° getrocknet, bis der Feuchtigkeitsgehalt höchstens 5 bis 8 Proc. beträgt, und dann zu feinem Pulver gemahlen. Etwa 100 Th. dieses Pulvers werden nun rasch mit etwa 78 Th. Schwefeläther, 12 Th. absolutem Alkohol und 10 Th. Aceton gemischt und die so erhaltene teigartige Masse wird unter Luftabschluss etwa 10 Minuten lang stehen gelassen. Diese Masse wird hierauf zu einer Dicke von 1 bis 1,5 mm ausgewalzt und dann mittels längs und quer gerippter Walzen eingefurcht, so dass die so erhaltenen Blätter bei geringer manueller Nachhilfe in Körner der gewünschten Grösse zerfallen. Werden nun diese Körner rasch in einen durch ein Wasserbad erhitzten Behälter gebracht, so lassen sich 50 bis 60 Proc. des angewendeten Lösungsmittels abdestilliren und wieder gewinnen. Die so erhaltenen Körner werden hierauf in ein Säuregemisch eingetragen, welches wie das zum ersten Nitriren angewendete zusammengesetzt ist, und etwa 10 Stunden unter fortwährendem Umrühren in demselben gelassen, wobei auf 1 Th. der Pulverkörner etwa 4 Th. der Säuremischung kommen. Nachher wird das gekörnte Pulver durch Centrifugalkraft von Säure befreit, sorgfältig gewaschen, dann mit einer Lösung von 3 bis 5 Th. kaustischem Ammoniak in 100 Th. Wasser behandelt, nochmals gewaschen und getrocknet. Das gekörnte und nachnitrirte Pulver kann nun auf bekannte Weise weiter behandelt werden, vorzugsweise dadurch, dass man dasselbe in eine siedend heisse Lösung von 1 Th. Kaliumnitrat und 5 Th. Baryumnitrat in etwa 60 Th. Wasser taucht und etwa 15 Minuten darin liegen lässt. Schliesslich kann man das Pulver auf bekannte Weise trocknen und poliren.

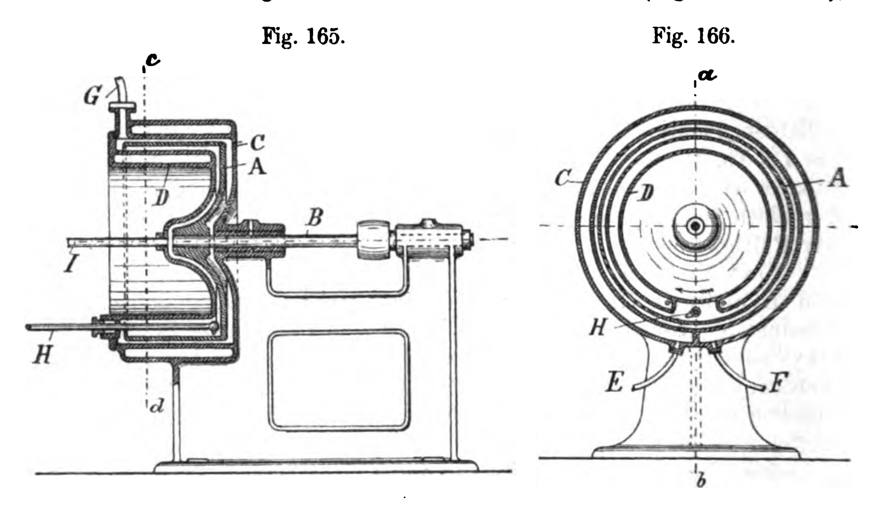
Zur Herstellung von Schiesspulver wird nach J. Okell (D. R. P. Nr. 114 500) getrocknete und fein gemahlene Nitrocellulose oder Nitrolignose mit Schwefeläther, Alkohol und Aceton im ungefähren Verhältnisse von 100 : 78 : 12 : 10 vermengt, die so erhaltene teigartige Masse etwa 10 Minuten unter Luftabschluss liegen gelassen, hierauf gekörnt und dann der Ueberschuss des Flüssigkeitsgemenges durch Destillation entfernt. Das Körnen geschieht am besten dadurch, dass man die teigartige Masse bis auf eine Dicke von 1,5 bis 2 mm auswalzt und mittels genutheter Walze nach Längs- und Querrichtung einkerbt, so dass die Masse bei entsprechender manueller Nachhilfe in Körner zerfällt. — Statt der angegebenen Mischung von Lösungsmitteln kann man andere bekannte Lösungsmittel oder Gelatinirungsmittel anwenden, um die Nitrocellulose in eine teigartige Masse zu verwandeln. — Die Nitrocellulose oder Nitrolignose kann auch vor dem Körnen mit einer bekannten Beimengung von Sauerstoffsalzen versehen, oder es kann das gekörnte

Pulver nach dem Verfahren (Pat. 114 499) nochmals nitrirt und dann mit Sauerstoffsalzen imprägnirt werden. Die gekörnte Nitrocellulose (welche noch Sauerstoffsalze oder andere bekannte Beimengungen enthalten kann) überzieht man nun, nachdem sie vollständig getrocknet ist, mit einem Häutchen von Collodium, indem man 100 Th. des Pulvers mit 15 Th. einer 5proc. Collodiumlösung vermischt und dann den Aether abdestillirt. Hierauf comprimirt oder verdichtet man das Pulver auf bekannte Weise, so dass ein Kuchen gebildet wird, welcher mit geringer manueller Beihilfe in Körner zerfällt, und schliesslich überzieht und polirt man die Pulverkörner, indem dieselben in Polirtrommeln mit fein geschabtem Paraffin behandelt werden, wobei auf 100 Th. des Pulvers 1 bis 1,5 Th. Paraffin zu verwenden sind. — Statt Paraffin kann man Stearin oder andere feste Kohlenwasserstoffe anwenden, und die Menge derselben innerhalb der angegebenen Grenzen richtet sich nach der Grösse der Pulverkörner.

Das Verfahren zur Herstellung von Schiesspulver von Liedbeck (D. R. P. Nr. 110 289) besteht darin, dass man die Lösung der Nitrocellulose entweder allein oder mit einer Lösung von Oxy- oder Hydronitrocellulose, Nitrostärke oder einem anderen nitrirten Kohlenhydrat, Nitromannit oder Nitroerythrit gemischt, allmählich in äusserst dünnen Lagen über einander ausbreitet und dabei das Lösungsmittel einer jeden Lage verdunsten lässt, ehe die nächste Lage darüber gebreitet wird, wobei das Verdunsten durch einen heissen, die mit Lösung angefeuchtete Oberfläche passirenden Luftstrom oder durch die in einem erhitzten luftleeren Apparat zu erfolgende Ausbreitung der Schichten beschleunigt wird. Hierbei ist zu beachten, dass das Lösungsmittel einer Schicht vollständig entfernt werden muss, ehe man die folgende Schicht darüber legt. Auf diese Weise erhält man ein von dem Lösungsmittel vollständig befreites Schiesspulver. Durch dieses Verfahren lässt sich auch leicht gemäss Pat. 97 690 progressives Pulver dadurch herstellen, dass man zuerst ein Häutchen von Nitrocellulose u. dgl. einer niedrigen Nitrirungsstufe, z. B. von 10 Proc. Stickstoff, herstellt und dann auf dasselbe eine dickere Schicht von hochnitrirten Stoffen, z. B. von 13,5 Proc. Stickstoff, breitet, worauf diese Schicht wiederum mit einer Schicht einer niederen Nitrirungsstufe belegt wird. Auf diese Weise entsteht ein Pulverblatt, das aus zwei auswendigen Schichten von niedrig nitrirtem, langsam verbrennendem und aus einer Zwischenschicht von hoch nitrirtem, schnell verbrennendem Pulver besteht, welches Pulverblatt entweder direct (zusammengerollt) zum Laden von Geschützen schweren Kalibers oder auch in Blättchen von geeigneter Form zerschnitten als Gewehr- oder Kanonenpulver benutzt werden kann. Offenbar lassen sich auch mehr als drei Schichten über einander legen. Hierbei ist nur zu beachten, dass die beiden äusseren Schichten der entstandenen Scheibe bez. des Bogens, Blattes, Cylinders Nitrocellulose u. dgl. von einer niedrigeren Nitrirungsstufe enthalten, als die inneren Schichten, die für sich entweder denselben Nitrirungsgrad oder auch verschiedene

Nitrirungsgrade haben können. Das progressive Pulver kann auch in massiven Cylindern hergestellt werden, die aus einem hoch nitrirten Korn und aus mehreren darüber angebrachten Schichten bestehen können, deren Nitrirungsgrad nach aussen immer geringer wird, so dass die äusserste Schicht am wenigsten nitrirt ist. — Der Apparat besteht aus einer in schnelle Umdrehung versetzbaren offenen Trommel A (Fig. 165 u. 166),

Fig. 165. Fig. 166.



die in liegender Stellung und an dem Ende einer in einem Stativ gelagerten Welle B befestigt dargestellt ist. Die Welle B ist mit irgend einer der gebräuchlichen Umdrehungsvorrichtungen versehen. Diese Trommel A ist eingeschlossen in einem dieselbe umschliessenden Mantel CD, der behufs leichten Auseinandernehmens und Zusammenfügens in zwei Theilen angeordnet werden kann, von denen der Theil D bez. der Deckel in die Trommel hineingesetzt und mittels leicht lösbarer Verschraubungen oder Excenter an dem Rande des anderen Theiles angebracht und gedichtet werden kann. Die Wandungen der beiden Manteltheile sind so angeordnet, dass sie sich mit Dampf, heissem Wasser oder dgl. erhitzen lassen, z. B. wie die Zeichnung zeigt, indem man sie hohl macht und in die Höhlungen das erhitzende Medium durch das Rohr E ein- und durch F ausleitet. Auf gleiche Weise wird die innere Wand der rotirenden Trommel durch eingeleiteten Dampf oder Wasser in dem mit D bezeichneten hohlen Mantel erwärmt. Der innere Raum des Mantels ist zur Beschleunigung der Verdunstung durch Röhren I oder dgl. mit einem zur Einführung erhitzter Luft bestimmten Apparat verbunden. Die Luft, welche das Lösungsmittel in sich aufgenommen hat, wird durch eine Röhre G in einen zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels durch Condensation oder Absorption vorgesehenen Apparat geleitet. Statt dessen kann die Operation auch in einem luftleeren Raum ausgeführt werden, wobei der Eintritt in die Oeffnung I wegfällt und das

Rohr *G* mit einem Vacuumcondensationsapparat verbunden wird. In das Innere des durch die Mäntel *CD* gebildeten Raumes und an der inneren oder äusseren Seite der cylindrischen Wandung der Trommel *A* ist eine Röhre *H* luftdicht eingeführt, die hin- und hergeschoben werden kann, und am Ende mit einem geeigneten Mundstück versehen ist, durch welches der in die Röhre gelangende gelöste Stoff bei geeignetem Druck gegen die Oberfläche der Trommel gespritzt wird. Das gleichförmige Hin- und Herschieben dieses Röhrenmundstückes über die Oberfläche der Trommel lässt sich auch durch einen besonderen Apparat bewerkstelligen, welcher der Röhre eine der Umdrehungsgeschwindigkeit der Trommel entsprechende Verschiebungsgeschwindigkeit ertheilt. Der ausgespritzte gelöste Stoff bildet dann Ringe oder Spiralen an der Oberfläche der Trommel und diese bilden zusammen eine feste, gleich dicke Schicht, die durch das Aufeinanderliegen mehrerer Häutchen zu einem dicken Blatt wird. Durch den vereinigten Einfluss der Ausbreitung des Stoffes in äusserst dünne Häutchen, der Erhitzung und der Luftcirculation oder der Vacuumbehandlung kann das Lösungsmittel eines Häutchens vollständig verdunsten, ehe ein neues darüber kommt. Die entstandene Pulverschicht bez. sämmtliche Pulverschiehten, wenn mehrere verschiedene auf einander gelegt werden, bilden einen festen Cylinder, den man durch Aufschneiden sehr leicht von der Trommel entfernen kann, nachdem man den Deckel *D* abgenommen hat.

Herstellung von Dynamit. Die Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cp. (D. R. P. Nr. 110 621) hat gefunden, dass das als „Factis“ im Handel befindliche Einwirkungsproduct von Chlorschwefel auf pflanzliche Oele ein vorzüglicher Ersatz für Kieselguhr u. dgl. bei der Herstellung von Dynamit und ähnlichen festen Sprengkörpern ist. Man fasst unter dem Namen „Factis“ die in hohem Grade kautschukähnlichen Körper zusammen, die unter Salzsäureabspaltung bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf fette Oele, wie z. B. Baumwollsaatöl, Rüböl u. dgl., resultiren und ihrem chemischen Verhalten nach als Triglycerinester geschwefelter Fettsäuren aufzufassen sind. „Factis“ ist ein weisses Pulver, welches eine grosse Aufsaugefähigkeit besitzt, auch ebenso chemisch indifferent ist, wie Kieselguhr, vor diesem aber den Vortheil einer ausserordentlichen Weichheit und Elasticität besitzt. Die Elasticität behält es auch, nachdem es Flüssigkeiten aufgesaugt hat. — Bei der Herstellung von Dynamit mit Hilfe dieses Körpers verfährt man wie bei der Herstellung von Kieselguhrdynamit. Man setzt dem Körper so viel Nitroglycerin zu, bis eine knetbare Masse entsteht, welche dann in bekannter Weise zu Patronen geformt oder in die Geschosse eingefüllt wird. Die aus solchem Dynamit hergestellten Patronen oder Füllungen sind in hohem Grade elastisch und deshalb gegen spontane Stösse sehr unempfindlich. Beim Abfeuern der mit der beschriebenen Masse gefüllten Geschosse kann der dadurch im Rohr entstehende Stoss die elastisch nachgebende Füllung nicht vorzeitig zum Explodiren bringen. „Factis“ hat auch die Eigenschaft, in

gewissen Flüssigkeiten, so z. B. in Benzol, ähnlich wie Stärke in heissem Wasser, aufzuquellen. . Diese Eigenschaft kann man benutzen, um den „Factis“ mit festen, in Benzol nicht löslichen Sprengkörpern zu füllen. Zu diesem Zwecke lässt man den „Factis“ in Benzol aufquellen und mischt dann die aufgequollene Masse innig mit dem festen Sprengstoff, z. B. Knallquecksilber, Ammoniumnitrat, Pikrinsäure, Trinitrotoluol u. dgl. Hierauf filtrirt oder centrifugirt man das Benzol ab, und es bleibt dann der mit dem Sprengstoff innig vermengte „Factis“ zurück. Auf diese Weise erhält man einen Sprengkörper, dessen Explosionskraft nach Belieben regulirt werden kann. Die Explosionskraft steht im umgekehrten Verhältniss zu der Menge des in der Masse enthaltenen „Factis“. Aehnlich wie Benzol verhalten sich noch viele andere Körper, z. B. Alkohol, Aether, ja selbst Wasser.

Herstellung eines Sicherheitssprengstoffes nach Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G. (D. R. P. Nr. 112 067). Während im Allgemeinen Sicherheitssprengstoffe nur mit Ammoniumnitrat als Salz der Salpetersäure hergestellt werden und die Abwesenheit von Kalium- oder Natriumnitrat als ein Erforderniss zur Erzeugung von Sicherheitssprengstoffen angesehen wurde, hat sich der Ersatz eines Theiles des Ammoniumnitrates durch Kaliumnitrat bei der Herstellung von Sprengstoffen, aus Ammoniumnitrat und Harzen, beispielsweise bei den nach dem Verfahren des Pat. 82 542 hergestellten Sprengstoffen als vortheilhaft erwiesen. Wenn die Wettersicherheit von Sprengstoffen aus Ammoniumnitrat durch irgend welche Zusätze erhöht werden soll, zeigt sich meist der Uebelstand, dass gleichzeitig mit der Erhöhung der Wettersicherheit eine Verminderung der Brisanz eintritt. Wenn jedoch nach vorliegendem Verfahren die Erhöhung der Wettersicherheit durch einen Zusatz von Kaliumnitrat zu der Mischung von Ammoniumnitrat und Harz erreicht wird, tritt eine Verminderung der Brisanz nicht ein. Die Erhöhung der Wettersicherheit von Sprengstoffen aus Ammoniumnitrat und Harz durch Kaliumnitrat erfolgt nur, wenn die Menge des Kaliumnitrates im Verhältniss zum Ammoniumnitrat sehr gering ist. Für die Zusammensetzung des Sprengstoffes haben sich die folgenden Mengenverhältnisse als vortheilhaft erwiesen:

Ammoniumnitrat	100 Th.
Kaliumnitrat	4,5
Harz	5,5

Dass ein Zusatz von Kaliumnitrat in der angegebenen Menge zu einem Sprengstoff von Ammoniumnitrat und Harz die Wettersicherheit erhöht, geht daraus hervor, dass 300 g des Sprengstoffes, in einem Gasgemische mit 9 Proc. Leuchtgas und 4 *l* Kohlenstaub mit einem Zündhütchen Nr. 7 zur Detonation gebracht, keine Zündung ergaben, während 260 g des Sprengstoffes aus 95 Ammonnitrat und 5 Harz unter gleichen Verhältnissen eine Zündung mit Kohlenstaubexplosion zeigten. — Der Einfluss des Mengenverhältnisses von Kaliumnitrat auf die Wettersicherheit ist daraus zu ersehen, dass 300 g eines Sprengstoffes aus 95 Ammon-

nitrat, 5 Harz und 0,5 Kaliumnitrat, ebenso wie 300 g eines Sprengstoffes aus 80 Ammonnitrat, 5 Harz und 15 Kaliumnitrat Zündung des Gasgemisches bewirken. Wenngleich Sprengstoffe, die Kaliumnitrat neben Ammoniumnitrat enthalten, bekannt sind, so dient bei diesem die Mischung nicht dazu, die Wettersicherheit von Sicherheitssprengstoffen zu erhöhen. Derartige Sprengstoffe sind in Pat. 37 631 u. 76 510 beschrieben. — Ein Sprengstoff, der neben Ammoniumnitrat und Holzmehl einen geringen Zusatz von Kaliumnitrat enthält, ist in dem englischen Pat. 23 443/1895 beschrieben. In diesem Falle wird jedoch eine Erhöhung der Wettersicherheit nicht erreicht. Ein Sprengstoff aus 88 Th. Ammonnitrat und 12 Th. Holzmehl zeigte bei Verwendung von 300 g Zündung des Gasgemisches. Dieselbe trat auch bei Anwendung von 300 g des gemäss Pat. 23 443/1895 hergestellten Sprengstoffes aus 88 Th. Ammonnitrat, 12 Th. Holzmehl und 4 Th. Kaliumnitrat ein. Der Zusatz des Kaliumnitrates zu der Mischung aus Ammonnitrat und Holzmehl soll die Detonationsfähigkeit erhöhen. Ein Sprengstoff aus Ammonnitrat und Holzmehl ohne Kaliumnitrat detonirt mit dem Zündhütchen Nr. 3 noch nicht, sondern erst mit dem Hütchen Nr. 4. Wenn jedoch Kaliumnitrat in der beschriebenen Menge zugesetzt ist, tritt eine Detonation bereits mit dem Zündhütchen Nr. 2 ein. Der Sprengstoff aus Ammonnitrat und Harz dagegen detonirt bereits mit dem Zündhütchen Nr. 1, so dass hier der Zusatz des Kaliumnitrates eine leichtere Detonirbarkeit nicht bezwecken soll. — Abgesehen von der schwierigen Detonirbarkeit des Sprengstoffes aus Ammonnitrat und Holzmehl besitzt derselbe noch den Uebelstand, Schwadenbildung zu zeigen, ein Nachtheil, welcher durch den aus Ammonnitrat, Harz und Kaliumnitrat hergestellten Sprengstoffen gleichfalls vermieden wird. Die Herstellung des Sprengstoffes geschieht vortheilhaft nach dem Verfahren des Pat. 82 542 (J. 1895, 456).

Zur Herstellung von Sprengstoffen wird nach E. Kallenberg (D. R. P. Nr. 108 402) zu 4 Th. Terpentinöl 1 Th. Collodiumwolle gegeben, das Gemisch auf dem Wasserbade bis 40° erwärmt und demselben 30 Th. Nitroglycerin hinzugefügt, worauf man die Temperatur auf 75 bis 80° steigen lässt. Die Masse gelatinirt dann schnell und gleichmässig. Mit dieser Gelatine zusammen werden sodann 40 Th. Kalisalpeter, 24 Th. Bittersalz und 1 Th. Soda, welche zuvor in einer Kugelmühle gemengt wurden, eingeknetet. Die fertige Masse wird mittels allgemein gebräuchlicher Maschinen mit Transportschnecke patronirt. Die Brisanz der gekennzeichneten Sprengstoffe kann durch Aenderung der Bestandtheile bezüglich des Zumischpulvers auch qualitativ beliebig regulirt werden, je nach der Beschaffenheit des Gesteins, in welchem der Sprengstoff zur Verwendung gelangen soll, und nach dem Gebrauch in Schlagwettergruben. Die Brisanz der hier beschriebenen Zusammensetzung ist gleich der des Kohlencarbonits.

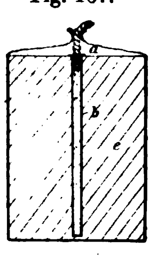
Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffträgers zum Gebrauch in der Fabrikation von Sprengstoffen von G. Beneke

(D. R. P. Nr. 110 322) ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein sensibles Oxydationsmittel, beispielsweise Kaliumchlorat, mit oder ohne fein pulverisirter Kohle in einen geschmolzenen, relativ hochschmelzenden kohlenstoffhaltigen Körper, z. B. Harz, unter gutem Umrühren einträgt, sodann die innig gemischte Masse erkalten lässt, pulvert und allein oder im Gemenge mit fein gepulverter Kohle in einen zweiten geschmolzenen kohlenstoffhaltigen Körper, z. B. Pech, dessen Schmelztemperatur mindestens 25 bis 35° niedriger liegt als der zuerst angewendete, unter gutem Rühren einträgt, abermals erkalten lässt und pulvert. — Es werden z. B. 5 bis 10 Th. Harz, welche bei 110° schmelzen, geschmolzen; die Temperatur der geschmolzenen Harzmasse soll 110° nicht übersteigen. In die Schmelze werden 10 bis 25 Th. fein gepulvertes Kaliumchlorat eingerührt und die Mischung durch weiteres Rühren so lange in beständiger Bewegung gehalten, bis eine innige Vermischung eingetreten und jedes Theilchen Kaliumchlorat mit Harz umgeben ist. Hierauf wird die Masse erkalten gelassen, getrocknet und zu einem feinen Pulver zerrieben, was am besten in einer Rotationstrommel mit Holzkugeln geschieht. Das so gewonnene trockene Pulver wird mit 10 bis 15 Th. geschmolzenem Pech, dessen Schmelztemperatur zwischen 75 bis 85° liegt, vermischt. Statt Pech kann auch ein anderer ähnlicher Körper gewählt werden, es ist nur Sorge zu tragen, dass seine Schmelztemperatur mindestens 25 bis 35° tiefer liegt als diejenige des zuerst verwendeten Körpers. Auch die Art des letzteren kann geeignet, bei Wahrung des gleichen Gesichtspunktes, variirt werden. — Unter Umständen können noch 5 Th. gepulverte Holz- oder andere Kohle bei beiden Operationen zugemischt werden, oder auch mehr oder weniger, je nach dem Gehalt von wirksamem Kohlenstoff in den vorgenannten zuerst angewendeten Körpern. Auch bei dem Einrühren in Pech ist das Rühren so lange fortzusetzen, bis eine sorgfältige Mischung stattgefunden hat. Die Masse wird abermals erkalten gelassen und unter den oben genannten Vorsichtsmaassregeln gepulvert. Der Kohlenstoffträger ist nun fertiggestellt. — Zur Herstellung des Sprengstoffes wird der Kohlenstoffträger bez. die nach genannten Verhältnissen hergestellte Masse mit 65 bis 70 Th. Natronsalpeter innig vermischt, welcher auf Wunsch vorher mit einer dünnen Flüssigkeit von Schellack oder anderem Material und Alkohol verarbeitet und überzogen werden kann, und dann getrocknet. Anstatt Natronsalpeter kann auch ein Gemenge von 60 bis 65 Th. Natronsalpeter mit 5 bis 10 Th. Kalisalpeter verwendet werden. Jedoch braucht man sich auf diese Verhältnisse nicht zu beschränken, dieselben können vielmehr nach Bedürfniss variirt werden. Wenn anstatt Chlorat ein geeignetes anderes empfindliches Oxydationsmittel bei der Herstellung des Kohlenstoffträgers verwendet wird, so kann noch Schwefel zu der Sprengstoffmischung hinzugesetzt werden und je nach Bedürfniss kann dieses andere Oxydationsmittel in gleichen oder kleineren Quantitäten, wie im Beispiel angeführt, mit oder ohne Schwefel, in den Sprengstoffmischungen verwendet werden. Wie bekannt, darf jedoch der grossen Gefahr wegen

niemals Chlorat und Schwefel in derselben Mischung vorkommen. — Das fertige Pulver kann noch nach Bedürfniss in der bekannten Weise gepresst und granulirt werden. Das so erhaltene Product, welches Ormit genannt werden soll, ist ein sehr sicherer und beim Aufbewahren und Transport nicht gefährlicher, billiger und sehr zuverlässiger Sprengstoff. — Der Kohlenstoffträger kann auch mit anderen Nitraten mit und ohne anderen Zusätzen zur Herstellung von sicheren Sprengstoffen angewendet werden. — Zu gewissen Zwecken kann man auch bei der Herstellung des Kohlenstoffträgers der Mischung Stärkemehl oder Dextrin, oder nitrirte Stärke bez. nitrirtes Dextrin, und zwar jeden dieser Körper für sich allein, oder ein in geeigneter Weise hergestelltes Gemisch derselben hinzufügen. Der Zusatz kann entweder bei dem Ueberziehen mit dem hochschmelzenden Material oder beim Ueberziehen mit dem niederer schmelzenden Material geschehen.

Sprengkapsel aus durchsichtigem Material der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff-A.-G. (D. R. P. Nr. 108 708). Um eine möglichst vollkommene Wirkung der Sprengladung zu erzielen, ist es wünschenswerth, dieselbe in ihrer ganzen Länge gleichmässig zur Detonation zu bringen. Um dies zu erreichen, ist es erforderlich, das Zündhütchen oder die Sprengkapsel nicht einseitig bis zu einem gewissen Punkte in die Ladung einzuführen, wie es bisher aus den geschilderten Gründen nicht anders möglich war, sondern der Sprengkapsel eine solche Länge zu geben, dass die Sprengladung in ihrer ganzen oder doch so gut wie ganzen Länge von derselben durchdrungen wird. — Eine Sprengkapsel von sehr grosser Länge und dabei sehr geringem Durchmesser ragt durch die Ladung, wie aus Fig. 167 ersichtlich, bis nahezu an den Boden der Patrone, gibt also eine durch die ganze Länge der Ladung reichende Ladesäule und bewirkt in Folge dessen eine in der ganzen Länge stattfindende Detonation, sowie eine damit zusammenhängende, erheblich verstärkte Wirkung. Die bisher bestehende Schwierigkeit, derartige lange Zündhütchen zu füllen, wird hierbei dadurch vermieden, dass die Sprengkapsel *b* aus Leimgelatine, Nitrocellulose, Gelatine (Celluloid) mit oder ohne Zugabe von Nitroglycerin oder anderer als Sprengstoff wirkender Substanzen gegossen wird; dieselbe kann auch aus Horn oder Glas, d. h. aus durchsichtigem oder durchscheinendem Material hergestellt sein, und zwar fast so lang, wie es die Sprengpatrone *C* selbst ist; der Durchmesser kann dabei ein sehr geringer sein. In Folge der Durchsichtigkeit bietet die Füllung der Sprengkapsel mit Knallsatz in ihrer ganzen Länge keinerlei Schwierigkeiten, weil man die Höhe dieses Satzes genau erkennen kann. Von dieser hängt aber die Kraft der Wirkung ab. Des geringen Kapseldurchmessers wegen ist dabei nicht mehr Knallsatz erforderlich, als bei den bisherigen kurzen Zündhütchen, und die Wirkung einer solchen Kapsel auf die Detonation

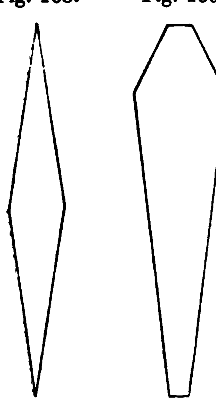
Fig. 167.



der Sprengpatrone sowie der letzteren selbst ist eine unvergleichlich grössere als bisher, zumal die Wandung der neuen Sprengkapsel selbst als Sprengstoff wirkt und nur geringen Widerstand bietet. Man ist so im Stande, chemische Körper, welche unter Anwendung der bisherigen Zündhütchen keine explosiven Eigenschaften zeigten, als ausserordentlich brisante Sprengstoffe zu verwenden. — Man kann natürlich auch in die neue Sprengkapsel oben ein besonderes, ganz kleines Zündhütchen einsetzen und mit diesem, dessen Füllung eben gerade dazu ausreicht, den Sprengkapselinhalt zur Detonation bringen, falls letzterer nicht aus dem üblichen gefährlichen Knallsilbersatz bestehen soll, sondern aus Schiesswolle, Nitrocellulose, Nitroglycerin oder Pikrinsäureverbindungen oder auch Gemischen einzelner oder aller dieser Substanzen.

Die Form der die Pulverladungen bildenden Elemente nach Société de dynamite Nobel (D. R. P. Nr. 113293) besteht in einem flachen Prisma mit Grundflächen von Rhomboëderform, so dass die Pulverelemente die Form einer dünnen Wagenzunge annehmen (Fig. 168). Die Spitzen des Rhomboëders können abgestumpft sein, wie es beispielsweise in Fig. 169 gezeigt ist. Die nach der gewählten Form ausgeschnittenen Zungen können durch kleine Bänder vereinigt werden, um ein mehr oder weniger zusammengedrücktes Bündel zu bilden. Dieselben können auch in einander übergehen, so dass beim Rollen oder Aufeinanderlegen ein Kern erhalten wird. — Die Verbrennung des Pulvers findet unter Druck durch die Oberfläche der Elemente des Pulvers statt. Man kann also, indem man in einer Ladung Würfel einer gegebenen Abmessung durch andere grösserer Abmessung ersetzt, in umgekehrtem Verhältniss der Schnitte die Fläche eines gleichen Gewichts Pulver verringern und so das Volumen der in einer gegebenen Zeit durch das gleiche Gewicht gelieferten Gase vermindern. Wenn man in einer Ladung Prismen mit rechtwinkeligen Grundflächen eines bestimmten Schnittes durch andere eines höheren Querschnittes ersetzt, so kann man gleichfalls in dem umgekehrten Verhältniss der Querschnitte das Volumen der in der gleichen Zeit und mit dem gleichen Gewicht Pulver erzeugten Gase vermindern. Anstatt die Ladung mit Hilfe eines Bündels Prismen oder Cylinder zusammenzusetzen, werden Blättchen, die in Form von Rhomben in einem Blatt geschnitten sind, verwendet. Die Dicke dieses Blattes ist derartig, dass die Verbrennung für die herbeizuführenden Bedingungen des Schusses vollständig ist. Es wird in dieser Weise ein wirkliches Fortschreiten erreicht, welches von der Form der Elemente der Ladung abhängt, gleichgültig, wie sonst die Zusammensetzung und Natur des benutzten Pulvers ist. — Die Zungen-

Fig. 168. Fig. 169.



oder Rhombenform gestattet eine vollständige Verbrennung aller Elemente der Ladung und in Folge dessen eine bessere Ausnutzung derselben, wenn man den Zungen oder Rhomben die gesammte in der Patrone verfügbare Länge gibt und die Spitze gegen die Zündung richtet. Die Bestimmung der Abmessungen der Blättchen kann leicht für eine bestimmte Schussbedingung, welche einer Waffe, einem Geschoss, einem gegebenen Pulvergewicht oder einer gegebenen Pulversorte entspricht, ausgeführt werden. Man bestimmt durch eine gewisse Zahl vorbereitender Schüsse mit rechtwinkeligen Prismen den höchsten Querschnitt dieser Prismen. Zu diesem Zwecke verwendet man hinter einander Prismen mit Seiten von verschiedener Grösse und hört in dem Augenblick auf, wo in Folge der unvollkommenen Verbrennung ein Schirm aus weisser Seide, der in einer geringen Entfernung von der Mündung der Waffe aufgestellt ist, von den unverbrannten Pulverresten anfängt, beschmutzt zu werden. Der äusserste wird für die Dicke, welche dem Rhombns zu geben ist, angenommen. — In den ausgeschnittenen Elementen der Ladung ist die Höhe immer gleich der verfügbaren Länge für die Ladung, und die Grundfläche ist ebenfalls möglichst gross, so dass eine vollkommene Verbrennung stattfindet. Um das gewünschte Ergebniss zu erhalten, muss man mehrere Formen von Rhomben versuchen, deren Grundfläche steigt, und hört bei der letzten Form auf, bei welcher die Gase keine unverbrannten Pulverreste mit sich führen. Die Abstumpfung der Zungenspitzen gestattet eine Regelung der Verbrennung. — Im Gegensatz zu der bisher in Vorschlag gebrachten Prismenform des Pulvers bewirkt die Zungenform eine fortschreitende Verbrennung des Pulvers derartig, dass in den letzten Perioden der Verbrennung die Menge des verbrannten Pulvers fast die gleiche ist, wie in den ersten Perioden. Bei der Prismenform blieben bis zum Schluss beträchtlich geringere Pulvermengen zu verbrennen übrig. Dementsprechend erzeugt die Zungenform eine beträchtliche Vermehrung des Volumens der erzeugten Gase in der letzten Verbrennungsperiode. Hierdurch wird bei der Zungenform der Maximaldruck verringert und die Geschwindigkeit vermehrt.

Zündvorrichtung zum Anbrennen von Zündschnüren von A. Ridder (D. R. P. Nr. 109 849) ist gekennzeichnet durch ein innerhalb eines geschlossenen und mit Laufrädern versehenen Gehäuses angeordnetes Uhrwerk, das nach einer regelbaren Zeitdauer die Zündung der in das Innere des Gehäuses eingeführten Zündschnur bewirkt und hierauf durch Bewegung einer Auslösevorrichtung ein Laufwerk in Thätigkeit setzt, das mit den Rädern des Gehäuses in Verbindung steht, zu dem Zwecke, den Apparat nach dem Entzünden der Zündschnur und vor der Explosion von der Schussstelle zu entfernen.

Elektrischer Minenzünder. Nach N. Schmitt (D. R. P. Nr. 113 087) ist es bei der Herstellung elektrischer Minenzünder, die für Simultanschüsse im Bergwerksbetriebe bestimmt sind, für die Erreichung einer momentan gleichmässigen und sicheren Zündung aller Schüsse Haupterforderniss, dass der Abstand der Zündpunkte, also der

Zünddrahtenden, zwischen denen der zündende Funke überspringt oder übergeleitet wird, bez. der Glühdraht eingeschaltet wird, von einander in bestimmter zweckdienlicher Entfernung unverrückbar fest und bei sämmtlichen Zündern, die fabricirt werden, stets ganz genau gleich weit festgelegt ist. Schon allergeringste Unterschiede in diesem Abstande, z. B. von nur $^1/_{20}$ mm, geben sicher Veranlassung zum Versagen einzelner Zünder in dem Stromkreis einer Mehrzahl von Zündern, besonders wenn diese, was für den Bergwerksbetrieb geradezu unerlässlich ist, sämmtlich oder in Gruppen hinter einander geschaltet sind. Daher werden bis jetzt zu der Festlegung dieser Zündpunkte bez. Zünddrahtenden complicirte und mehr oder weniger sicher wirkende Befestigungsvorrichtungen verwendet. — Gegenüber den Producten, welche nach dem Verfahren des Pat. 65 311 zur Herstellung elektrischer Leitungskabel mit Lufträumen hergestellt werden, unterscheidet sich dieses Verfahren im Wesentlichen dadurch, dass derselbe keine Lufträume besitzt, das Verfahren zur Herstellung desselben aus mehreren Arbeitsvorgängen besteht und die Leitungsdrähte in einer bestimmten, jeweilig gewünschten Entfernung zu einander festgelegt und unverrückbar festgehalten werden. Gegenüber denjenigen Kabeln, in denen die Drähte gerade gesteckt und parallel zu einander liegen, unterscheidet sich vorliegender Zünder dadurch, dass bei dem Zünderschafte die Drähte schraubenförmig unter einander festgelagert sind; hierdurch erst erhält er die nöthige Steifigkeit und Festigkeit in sich, um die Drähte in ihrer Lage so unverrückbar fest zu erhalten, dass die Drahtenden an jeder Stelle, an welcher er immer durchschnitten wird, als Zündpunkte dienen können. Demgemäss kann der Strang beliebig lang hergestellt und alsdann in jede gewünschte Länge zerschnitten werden. Die Festlegung der Zündpunkte in dem richtigen Abstande zu einander, gleichmässig und genügend gesichert, allein durch eine dementsprechend eigenartige Construction des Zündschaftes, durch diesen also selbst zu bewirken, ist die Absicht des Erfinders. Dies soll in möglichst billiger und einfacher Weise bewerkstelligt werden, um den Zünder so billig zu gestalten, dass er für den Bergwerksbetrieb verwendbar ist, bez. durch seinen billigen Preis eine allgemeine Einführung der elektrischen Zündung im Bergwerksbetriebe ermöglicht. Dies wird dadurch erreicht, dass der Erfinder in der beschriebenen Weise den Zuleitungsstrang nur aus einem imprägnirten Pappstreifen und den beiden erforderlichen Zuleitungsdrähten herstellt und demselben dabei die Eigenschaft gibt, die Zuleitungsdrähte (nur durch ein und denselben Pappstreifen) gegen einander und nach aussen isolirt in einer gewünschten Entfernung von einander, in allen ihren Punkten genau gleich weit von einander, unverrückbar so fest zu halten, dass eine Verschiebung der Drähte in ihrer Lage zu einander ausgeschlossen ist und in Folge dessen die Drahtendpunkte ohne Weiteres an jeder Stelle des Stranges, wo immer derselbe durchschnitten werden mag, als Zündpunkte dienen können. — Zu diesem Zwecke werden mittels geeigneter Werkzeuge in einen seinem Querschnitt entsprechend,

z. B. in Z- oder S-Form geknifften Pappstreifen (s. Fig. 171) von 0,7 bis 1 mm Dicke, und zwar in dessen so gebildete Längskniffe zwei Zuleitungsdrähte eingelegt. Die seitlich überstehenden Flächen des Pappstreifens werden parallel zu den Drähten fest um diese herumgepresst und der dergestalt aus Pappstreifen und den beiden Drähten erhaltene Strang um seine eigene Achse so fest gedreht, dass jeder Hohlraum in dem Strang vermieden ist und der Strang, einen vollen, cylindrischen, in sich vollständig compacten Körper bildend, die fest um einander gepressten Drähte in ihrer Lage, durch die einfache Stärke der Pappscheidewand getrennt, unverrückbar festhält. — Durch das feste Zusammendrehen der Drähte und des Pappstreifens, wobei erstere zwei in einander gedrehte Schraubenlinien bilden, erhält der Schaft seine erforderliche Steifigkeit, weil sowohl die Drähte, als auch die Pappe naturgemäss in solchem verdrehten Zustande fester mit einander und in einander verbunden werden, als wenn sie geradlinig parallel gelagert wären. Die Verdrehung hält auch die angelegten Kanten des Pappstreifens in ihrer Lage fest. — Der Abstand der Drähte wird bestimmt durch die gewählte Dicke des Pappstreifens. Um ihrem Zwecke als Isolationskörper besser dienen zu können, wird die Pappe mit einem geeigneten Imprägnirungsmittel getränkt, was vor, während oder auch nach der Herstellung des Stranges geschehen kann. — Die Schäfte werden in beliebig grossen Längen angefertigt und je nach Bedarf in bestimmte Stücke S (Fig. 170 bis 172) zerschnitten. Dieselben werden an dem einen Ende in den breiförmigen Zündsatz eingetaucht, welcher zu einer festen Kuppe C erstarrt. Ueber die Kuppe C wird eine Papphülse geschoben,

Fig. 170.

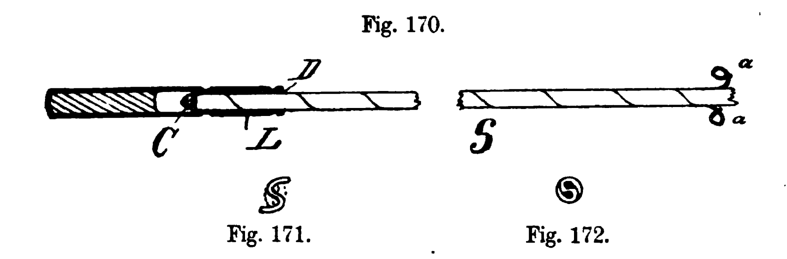


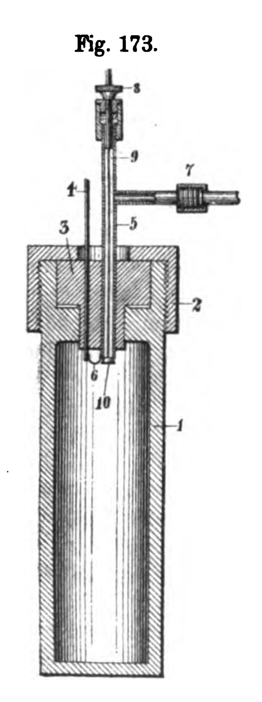
Fig. 171. Fig. 172.

welche dem inneren Durchmesser der Sprengkapsel K entspricht. Soll der Zünder ohne Sprengkapsel versendet werden, so schiebt man über die Papphülse eine Metallhülse L, deren innerer Durchmesser dem äusseren der Sprengkapsel entspricht und in welche der Bergmann erst vor Besetzen des Schutzes die Sprengkapsel einführt. Am anderen Ende der Strangstücke S werden die Drähte als Schleifen a ausgebildet für den Anschluss der Leitungsdrähte von der Stromquelle. Die technischen Fortschritte, die der Zünderschaft bietet, liegen in der Erreichung einer absolut gleichmässigen und sicheren Zündung bei Mehrschüssen durch die einfache Art der sicheren Festlegung der Zündpunkte, unter gleich-

zeitiger Verbilligung der Fabrikation und einer ähnlichen Verbilligung des Fabrikates selbst.

Füllverschluss für Knallgassprengpatronen von M. Boehm (D. R. P. Nr. 107531). Der Hauptverschluss der Patrone *1* (Fig. 173) wird durch die aufgeschraubte Kapsel *2* gebildet, welche durch ihre Pressung den Dichtungsstopfen *3* absolut dicht gegen die entsprechend ausgebildete innere Dichtungsfläche der Patrone *1* drückt. Der Dichtungsstopfen *3* besitzt zwei Bohrungen; die eine nimmt eine zur Zündung dienende Elektrode *4* auf, während die andere Bohrung zur Aufnahme eines dünnen Stahlrohres *5* dient, welches ausser seinen sonstigen Zwecken als zweite Elektrode und mit der Elektrode *4* durch das Platindrähtchen *6* verbunden ist. Für den Fall, dass man statt Glühzündung Funkenzündung anzuwenden wünscht, tritt natürlich an Stelle dieses Glühdrähtchens aus Platin eine entsprechende Anordnung, um das Ueberschlagen der Funken zu erleichtern. — Die Hauptaufgabe des Rohres *5* ist jedoch die Ermöglichung des bequemen Füllens und die Erreichung eines absolut dichten Verschlusses nach aussen hin. Der erste Zweck wird erreicht, indem man den mit entsprechendem Gewinde versehenen Schraubstutzen *7* unter Zwischenlage einer entsprechenden Dichtung fest an die das Knallgasgemisch einpressende Pumpe anschraubt, der zweite Zweck dadurch, dass man nach geschehener Füllung die Schraube *8* anzieht. Hierdurch wird die zweckmässig an einer oder mehreren Seiten etwas abgeflachte Zugspindel *9* aus Stahl oder sonst geeignetem festen und zähen Material sammt dem mit einer Bleidichtung versehenen Dichtungsconus *10* angezogen und somit eine völlige Abdichtung erreicht. Nach Aufhören des Druckes aus der Presspumpe wird der Druck der Schraube ausserdem dadurch vermehrt, dass nunmehr der gesammte Ueberdruck der Patronenfüllung auf den Dichtungsconus drückt und somit einen dauernden und ebenso dichten Verschluss sichert. — Um die Dichtung auf jeden Fall zu sichern und das Herausdrücken der Bleidichtung durch den ungeheuren Druck von etwa 900 bis 1000 Atm. zu verhüten, versieht man den Dichtungsconus des Rohres, sowie die Dichtungsfläche des Conus *10* selbst zweckmässig mit feinen Rillen. Während des Füllprocesses geht also der eingepresste Gasstrom an den Flächen der Zugstange entlang und durch den während des Processes natürlich nicht festgezogenen Conus. Dieses Festziehen geschieht erst nach vollendetem

Fig. 173.



Füllprocess und zwar unmittelbar vor dem Abschrauben der gefüllten Patrone.

Moderne Sprengstoffe. Nach A. Noble (Nature 62, 86, 111) zeigte das frühere Schiesspulver 6400 Atm. Druck bei der Explosion und hinterliess beinahe $^6/_{10}$ seines Gewichtes als feste Rauchtheilchen. Die neuen Experimente erstreckten sich auf Schiessbaumwolle von 4,4 Proc. löslicher, 95,6 Proc. unlöslicher Wolle, englischen Cordit von 37 Proc. Trinitrocellulose, 58 Proc. Nitroglycerin, 5 Proc. Vasilin, Ballistit von 50 Proc. Dinitrocellulose, 50 Proc. Nitroglycerin und französisches Blanche Nouvelle-Pulver (bestehend aus theilweise gelatinisirter Nitrocellulose gemischt mit Tannin, Baryumnitrat und Kaliumnitrat) u. a. m. Cordit gab eine höchste Geschwindigkeit von 1000 m in der Secunde, das französische B. N.-Pulver dagegen nur 840 m Geschwindigkeit trotz des höheren Druckes. Bei Cordit steigt mit sinkendem Nitroglyceringehalt das entwickelte Gasvolum, aber die erzeugte Hitze sinkt, so dass Gasdruck und Leistung bis 60 Proc. stets steigen.

Ueber Sprengstoffe. Mémorial des poudres 10, 17 bis 64 bringt verschiedene Mittheilungen, denen folgende entnommen sind (vgl. Z. angew. 1900, 965). Aus in der Pulverfabrik zu Angoulême angestellten Versuchen über die Nitrirung von Cellulose werden Schlüsse über den Einfluss der zur Nitrirung benutzten Säuren auf die Zusammensetzung der erhaltenen Schiessbaumwolle abgeleitet. Die Zusammensetzung der Säure kann durch die allgemeine Formel $1N_2O_5H_2O + aSO_3H_2O + bH_2O$ ausgedrückt werden. Die Summe der monohydratisirten Säuren ist $1 + a$. Der Werth μ, welcher die Differenz zwischen dem Gehalt an den monohydratisirten Säuren und Wasser angibt, $(1 + a) - b$, soll als „Charakteristicum" der Säuremischung bezeichnet werden. Je nach der Grösse von μ ergeben sich folgende Schlüsse: 1. $\mu > 0$. Die Schiessbaumwollen bei μ positiv sind wenig löslich in dem Alkohol-Aethergemisch. 2. $\mu < 0$. Die Schiessbaumwollen, die bei $\mu < 0$ erhalten werden, sind sehr löslich. 3. $\mu = 0$. Die Schiessbaumwollen, die bei $\mu = 0$ erhalten werden, besitzen sehr wechselnde Löslichkeit. Schiessbaumwollen mit hohem Stickstoffgehalt (208,8 — 211,6 cc N_2O_5) und geringer Löslichkeit in Alkoholäther (1,2 bis 4,2 Proc.) werden durch Säuren mit μ zwischen $+0,6$ und 2,7 erhalten. Schiessbaumwollen mit hohem Stickstoffgehalt (190,6—201,8 cc N_2O_5) und grosser Löslichkeit (92,0—98,8) werden bei μ zwischen $-0,6$ und $-1,1$ erhalten. Um eine wenig lösliche Schiessbaumwolle mit hohem Stickstoffgehalt zu gewinnen, muss man Säuregemische anwenden, deren Charakteristicum μ nicht nahe bei Null ist und nicht $+2,7$ überschreitet. Umgekehrt wird man, um eine sehr lösliche Schiessbaumwolle mit dem höchsten Stickstoffgehalt zu erzeugen, Säuremischungen auswählen müssen, deren Charakteristicum nicht nahe bei Null ist, und unter Wahrung der negativen Werthe 1 nur um ein Geringes überschreitet. Mit Säuren von μ positiv erhält man Schiessbaumwollen mit geringer Löslichkeit, mit μ negativ erhält man Schiessbaumwollen von grosser

Löslichkeit. Abweichungen, in denen $\mu = -0,3$ eine Schiessbaumwolle mit geringer Löslichkeit lieferte, werden dadurch erklärt, dass die Nitrirung eine Schwächung der Schichten, welche der Faser nahe sind, herbeiführt, worauf dann eine Diffusion der Säureschichten stattfindet. Hierdurch kann eine Unregelmässigkeit eintreten, wenn μ positiv und nahe bei Null ist, indem μ im Laufe der Reaction negativ wird. Die Bedingung $\mu = 0$ kann während der ganzen Dauer der Nitrirung unmöglich erfüllt werden. Bei positiven Charakteristiken, die beträchtlich von Null entfernt sind, kann man Schiessbaumwollen erhalten, deren Stickstoffgehalt je nach der Bedeutung der Schwächung des Säuregemisches an Salpetersäuremonohydrat sich verringert. Um Schiessbaumwollen mit starker Löslichkeit zu erhalten, ist es nicht möglich, das Charakteristicum der Säuremischungen bis $\mu = -1$ zu verringern. Während der Nitrirung in nach der Compression verbleibenden Säuren nimmt das Charakteristicum beträchtliche Werthe (absolut) an. In diesem Falle kann das Charakteristicum negativ nicht den Werth $-0,4$ überschreiten. Für die Fabrikation der Schiessbaumwollen von grosser Löslichkeit gilt die Regel, dass die ursprünglichen Säuremischungen negative Charakteristiken haben müssen, die möglichst nahe an Null sind.

Die Sprengstoffe vom Typus P (20 Th. Schiessbaumwolle, 80 Ammonnitrat oder 25 Schiessbaumwolle, 90,5 Ammonnitrat) sind für den Eisenbahntransport ebenso wie Favier's Sprengstoff (Ammonnitrat und Nitronaphtalin) und der Sprengstoff Typus C (Ammoniumkresylat und Nitrate) nur als einfach brennbare Stoffe zu betrachten. Dasselbe gilt für comprimirte oder breiförmige Schiessbaumwolle mit mindestens 25 Proc. Wassergehalt.

Bei Untersuchung eines Sprengstoffes aus 95 Ammoniumkresylat (Ammoniumsalz des Trinitrokresols) und 5 Ammonnitrat fand die französische Sprengstoffcommission, dass das Ammoniaksalz des Trinitrokresols erst dann einen in Bergwerken praktisch verwendbaren Sprengstoff liefert, wenn es mit mindestens 50 Proc. Ammoniumnitrat gemischt ist. Sprengstoffe mit 50 und 65 Proc. Ammonnitrat sind den Sprengstoffen aus Ammonnitrat und Schiessbaumwolle etwas überlegen. Die theoretische Kraft eines Sprengstoffes aus gleichen Theilen Kresylat und Ammonnitrat ist 8900.

In den Kohlengruben von Beaubrun war ein Arbeiter dadurch verletzt worden, dass beim Abfeuern einer 100 g Patrone von Grisounitecouche (Ammonnitrat 95,5, Trinitronaphtalin 4,5) Versagung einzutreten schien und als die Arbeiter näher traten, die Explosion stattfand. Dies Vorkommniss wird dadurch erklärt, dass Dynamit, Schiessbaumwolle, Ammonnitrat, allgemein reine oder gemischte Nitrosprengstoffe in freier Luft nur langsam unter reichlicher Entwickelung von Stickstoffdioxyd zünden. Die gleichen Stoffe in einem widerstandsfähigen Behälter eingeschlossen zersetzen sich schnell ohne Spur von Stickstoffdioxyd. Die zweite Zersetzungsart, die allein wirklich explosiv ist, tritt häufig an Stelle der ersten Art, wenn irgend ein äusserer Umstand, der die Ent-

wickelung der Gase behindert, den Druck steigen lässt. Die durch Zünder, wie Knallquecksilber, hervorgerufene Reaction weicht nicht von der im geschlossenen Gefäss eintretenden ab und ist namentlich durch die Schnelligkeit, mit welcher sich die Zersetzung verbreitet, charakterisirt. Hierdurch werden die grossen Drucke erzeugt. Wenn die Zündung schadhaft ist, kann die Ladung langsam abbrennen anstatt zu detoniren.

Die neueren Versuche mit Sprengstoffen versucht R. Mewes (Verh. Gewerbfl. 1900, 255) mathematisch zu behandeln.

Sprengpulver für Schlagwettergruben. Das Bulldog genannte Sprengpulver ist von der engl. Bergwerksverwaltung als zulässig für gefährliche Steinkohlengruben eingetragen. Es besteht aus

Salpeter	85 Th.
Schwefel	1
Kohle	14

Nach D. Stuart (L'illustrat. 1900 Nr. 2993) soll sich dasselbe bewähren. (Vgl. J. 1898, 388; 1899, 418.)

Sprengstoffe in belgischen Kohlengruben. Nach V. Watteyne und L. Denoël (Oesterr. Bergh. 1900, 473) fand man, dass 50 g Dynamit Schlagwetter und Kohlenstaub zünden und befürchtete daher, dass bei ausschliesslicher Verwendung derselben die Zahl der Grubenexplosionen nicht abnehmen werde. J. Mayer bewies, dass besetzte Dynamitschüsse nicht zünden, Schwarzpulver dagegen unter allen Verhältnissen zündet. Hierauf wurde durch Mallard und Le Chatelier eine wissenschaftliche Basis für die Behandlung der Fragen entwickelt, bald darauf durch die Schlagwettercommissionen der Nachweis im Versuchswege geliefert, dass grössere Ladungen die Sicherheit vermindern und dass jeder Sprengstoff, über eine gewisse Menge über die kritische Ladungsmenge oder Grenzladung verwendet, Schlagwetter zündet. Die Klassificirung der Sprengstoffe nach der Grenzladung schien eine zeitlang in Uebereinstimmung mit der französischen Theorie der Detonationstemperatur zu stehen, Heisse findet jedoch bei Untersuchung von Sprengstoffen das Entgegengesetzte, bringt hierdurch die Detonationstemperatur als einziges Kriterium für die Sicherheit der Sprengstoffe zum Falle und glaubt die Brisanz zu einem solchen erheben zu können, da er aus den Resultaten der von ihm aufgestellten Versuchsreihen findet, dass die Sicherheit desto grösser sei, je kleiner die Brisanz ist. Das Verhalten von Dahmenit in verschiedener Körnung schien die Ansichten Heisse's zu stützen. So viel war sicher, dass für das Kriterium der Sicherheit eines Brennstoffes zu den calorimetrischen Erscheinungen auch die mechanischen beigezogen werden müssen. Schliesslich wurden auch von österreichischen Ingenieuren die photographischen Untersuchungen der Lichterscheinungen in der Dunkelheit angewendet, welche zeigten, dass Form und Intensität der erhaltenen Bilder für verschiedene Sprengstoffe charakteristisch sind. Die von Heisse gelegentlich des Bergmannstages in München 1898 aufgestellte Theorie der Sicherheitsspreng-

stoffe erklärt nicht alle Erscheinungen, namentlich das Verhalten des Schwarzpulvers und der grösseren Ladungsmengen. Watteyne stellt derselben eine andere Theorie entgegen, in welcher er als Hauptprincipien die von Mallard und Le Chatelier entdeckte Verzögerung bei der Entzündung der Schlagwetter und die Art der Uebertragung der calorischen Energie an die umgebende Atmosphäre hinstellt. Nachdem er die calorischen und mechanischen Vorgänge bei der Explosion eines Sprengstoffes untersucht hat, kommt er zu der Schlussfolgerung, dass die complicirten Erscheinungen zu wenig bekannt sind, als dass man eine mathematische Formel der Beziehungen, welche zwischen Sicherheit, Detonationstemperatur, Brisanz und Grösse der Ladung bestehen, aufstellen könnte — so viel scheint ihm klar, dass die Zeitdauer der Ausdehnung bez. Abkühlung der Verbrennungsgase unter die Entzündungstemperatur der Schlagwetter nicht grösser sein dürfe als die Grösse der Verzögerung der Entzündung des Schlagwettergemisches. Die experimentell zu bestimmende Grenzladung lässt daher die richtigste Beurtheilung zu. Die relative Sicherheit ist um so grösser, je grösser die Differenz der angewendeten Sprengstoffmenge zur Grenzladung ist. — Die Erklärung Watteyne's bezüglich des Verhaltens der verschiedenen Sprengstoffe, insbesondere von Schwarzpulver und Dynamit gegenüber dem Kohlenstaube geschieht auf Grund derselben Principien, ist eine zutreffende und beleuchtet die im Versuchswege erkannte Gefährlichkeit des Dynamis für den Kohlenstaub. Es lässt sich daher vom praktischen Standpunkte die Schlussfolgerung ziehen, dass die Bestimmung der Grenzladungen der Sicherheitssprengstoffe die richtigste Idee des Grades der Sicherheit im Vergleich zu den verschiedenen Sicherheitssprengstoffen gibt. Diese Grenzladungen sollen für alle zu vergleichenden Sprengstoffe in derselben Art und unter den gefährlichsten Bedingungen der Grube bestimmt werden, was nicht immer geschieht. Ein Sicherheitssprengstoff muss eine hohe charakteristische Grenzladung besitzen; diese soll der Maximalmenge entsprechen, in welcher der Sprengstoff verwendet werden soll. Es muss auch die Arbeitscapacität dieser Grenzladung in Rücksicht gezogen werden; dieselbe muss ein gewisses Minimum übersteigen, welches grösser ist für Gestein als für Kohle.

Dynammon. Nach S. Heyda (Oesterr. Bergh. 1900, 270) wurden in der Steinsalzgrube zu Kaczyka vergleichende Sprengversuche mit dem vom k. u. k. Reichskriegsministerium in den Verschleiss gebrachten Sicherheitssprengstoffe „Dynammon“ ausgeführt. Das „Dynammon“ besteht hauptsächlich aus Ammonnitrat, welchem leicht brennbare organische Substanzen zugegeben werden. Das Ammonnitrat bildet daher im Dynammon den eigentlichen Sauerstoffträger, während die organischen Substanzen die Bestimmung haben, durch Oxydation ihrer Bestandtheile diesen Sauerstoff aufzunehmen, wobei sie zu CO_2 und H_2O verbrennen. Das Dynammon wird von der Felixdorfer Pulverfabrik in 2 Sorten erzeugt: als Wetter-Dynammon, welches als Sicherheitssprengstoff für Schlagwettergruben verwendet wird; sowie als Dynammon Nr. I

(angeblich von gleicher Kraft wie Dynamit I). Ausser den erwähnten Sorten wird von der Pulverfabrik das sog. „plastische Dynammon“, das 25 Proc. stärker als Dynamit Nr. I sein soll, erzeugt, welches aber Nitroglycerinstoffe enthält. — Das Dynammon Nr. I gefriert nicht, ist gegen Reibung, Stoss und Schlag vollkommen unempfindlich, kann mit schwerem Hammer bearbeitet und in ein offenes Licht gebracht werden, ohne zu explodiren. Es wird durch Anwendung einer Sprengkapsel (Nr. 6 mit 1 g-Füllung) zur Explosion gebracht. Je mehr das Dynammon comprimirt wird, desto stärkere Kapseln erfordert seine Entzündung. Eine 16 cm lange Dynammonpatrone an der Flamme eines Grubenlichtes angezündet, brennt faul, kurzflammig durch 16 Minuten und kann bis zum vollständigen Abbrennen ohne Gefahr in der Hand gehalten werden. — Das Dynammon entwickelt bei der Verbrennung und Verwendung zum Abthun der Bohrschüsse der Percussionszünder oder der Elektricität fast gar keinen Rauch und gar keine gesundheitsschädlichen Gase. Schon wegen dieser einzigen Eigenschaft des Dynammons erscheint die Einführung desselben in der hierortigen Grube, in welcher die vom Hauptschachte entfernten Ortsbetriebe mangelhaft mit frischer Luft versehen werden, sehr wünschenswerth und angezeigt. Bei der Anwendung der Zündschnur zum Abthun der Dynammonbohrschüsse entsteht bloss eine geringe Menge Rauch, welche von der Verbrennung der Zündschnur stammt. Der Sprengwerth des Dynammons ist viermal höher als der der comprimirten Sprengpulverpatronen.

Sicherheitssprengstoffe bespricht O. Guttmann (J. Chemical 1900 Nr. 2). Die von Hess kürzlich angestellten Versuche zeigten, dass, wenn zwei Ammonnitratsprengstoffe gegen einander abgefeuert werden, beim Zusammentreffen der Explosionsgase ein Lichtschein entsteht. Beim Abthun eines Schusses im Bohrloch oder im Mörser der Versuchsstrecke wird eine Säule der Verbrennungsgase je nach der Schnelligkeit auf eine längere oder kürzere Strecke in die umgebende Atmosphäre geworfen. Die Atmosphäre wirkt wie ein fester Körper und wird einen um so grösseren Widerstand leisten, je stärker der Sprengstoff ist. Die Verbrennungsgase eines Schusses werden in gleicher Weise durch die Atmosphäre einer Strecke getrieben, dehnen sich allmählich nach Ueberwindung des Widerstandes aus und mischen sich mit der Atmosphäre. Die Gassäule erzeugt auf ihrem Wege durch die Atmosphäre Wärme, bis ein derartiger Betrag der Temperatur der Gase zugefügt ist, dass Zündung eintritt. Die Hitze ist nicht nur ein Ergebniss der Compression der Atmosphäre, sondern auch der Reibung. Bei gleichen Gewichtsmengen des Sprengstoffes muss der Druck der Oberfläche des Bohrloches proportional sein. Bei Bohrlöchern mit Besatz können zwei Fälle eintreten. Entweder wird der Besatz unmittelbar beim Verlassen des Geschützes zertrümmert. Dann kann keine compacte Gassäule vorhanden sein und die Arbeit pro Einheit der Oberfläche wird nicht gross sein. Es kann aber auch der Besatz als fester Körper vorwärts getrieben werden. Er wird dann mit der Gassäule zu-

sammenwirken und kann selbst glühend werden. Es ist dies der Grund, weshalb ein besetzter ausblasender Schuss weniger sicher ist wie ein besetzter werfender Schuss. Diese Theorie erklärt verschiedene Erscheinungen, z. B. das Auftreten einer Flamme in einer Entfernung von mehreren Metern von dem Bohrloch, den Einfluss von Hindernissen auf dem Wege der Explosivwelle, die leichtere Entzündung der Explosionsgase in einer engeren Strecke u. s. w. Je grösser die Ladung pro Einheit ist, um so grösser muss der Einfluss auf die Entfernung sein, bis zu welcher die Gase geschleudert werden können und auf die hierdurch erzeugte Wärme.

Sicherheitssprengstoffe in französischen Kohlengruben. Die einzigen in Frankreich gebrauchten Sicherheitssprengstoffe sind Grisoutine, die Grisounite und die Schiesswoll-Sprengstoffe. Von der Grisoutine werden für Kohle die folgenden 2 Sorten gebraucht: I. 88 Ammonsalpeter, 11,76 Sprengöl, 0,24 nitrirte Baumwolle. Rechnungsmässige Explosionstemperatur 1440°. II. 87 Ammonsalpeter, 12 Sprengöl, 1 Nitrocellulose. Rechnungsmässige Explosionstemperatur 1450° C. Von Gesteinsgrisoutine werden benutzt: I. 70,00 Ammonsalpeter, 29,10 Sprengöl, 0,90 nitrirte Baumwolle. Rechnungsmässige Explosionstemperatur 1840°. II. 69 Ammonsalpeter, 30 Sprengöl, 1 Nitrocellulose. Rechnungsmässige Explosionstemperatur 1860°. Kohlegrisounite besteht aus 95,5 Ammonsalpeter, 4,5 Trinitronaphtalin. Rechnungsmässige Explosionstemperatur 1486°. Gesteinsgrisounite enthält 91,5 Ammonsalpeter, 8,5 Binitronaphtalin. Rechnungsmässige Explosionstemperatur 1890°. Die Schiesswollsprengstoffe bestehen aus achtfach nitrirter Schiesswolle und Ammonsalpeter. I. Sprengstoff Nr. 1: 90,50 Ammonsalpeter, 9,50 Schiesswolle. Rechnungsmässige Explosionstemperatur 1500°. II. Sprengstoff Nr. 2: 80 Ammonsalpeter, 20 Schiesswolle. Rechnungsmässige Explosionstemperatur 1880°. Im Jahre 1897 sind verbraucht worden: Grisoutine 3780 hk, Grisounite 1080 hk, Schiesswoll-Sprengstoffe 100 hk. Die Grisounite sind in manchen Steinkohlengruben gegenüber den Grisoutinen bevorzugt, weil sie wegen Abwesenheit des Sprengöls bezüglich Beförderung und Aufbewahrung besondere Annehmlichkeiten bieten. Seit der Einführung der Sicherheitssprengstoffe (1891) bis Ende 1899 sind mit denselben schätzungsweise 16 Millionen Sprengschüsse abgegeben worden. Die Beseitigung des Schwarzpulvers hat nur eine unbedeutende Erhöhung der Gewinnungskosten veranlasst. Die Ergebnisse der Sicherheitssprengstoffe sind zufriedenstellend, da nur ein Fall bekannt geworden ist, wo vielleicht der Sicherheitssprengstoff die Schlagwetter entzündet hat. — In Deutschland wurden bereits 1886 auf den rheinisch-westfälischen Gruben Sicherheitssprengstoffe (Kohlencarbonit, Sekurit und Roburit) eingeführt. Das Kohlencarbonit hat bald nach seiner Einführung seine jetzige Zusammensetzung erhalten und ist bekanntlich einer der sichersten Sprengstoffe. Das Sekurit und Roburit sind die Vorläufer und Pfadfinder für die deutschen Ammonsalpeter-Sprengstoffe

geworden. Die französische Schlagwettercommission ist erst 1887 zusammengetreten, die Veröffentlichung ihrer Resultate erfolgte erst 1888. Der praktisch zu den Sicherheitssprengstoffen führende Weg ist also selbständig von deutscher Seite gefunden worden. Gerade weil die fernere Entwickelung der deutschen Technik von der sog. französischen Theorie unbeeinflusst geblieben ist, wurde in Deutschland mehr erreicht als in Frankreich. Die deutschen Sicherheitssprengstoffe zünden, unbesetzt aus dem Bohrloche des Schiessmörsers abgefeuert, explosible Schlagwettergemische frühestens mit Ladungen von 250 g, sind aber zum grossen Theile noch in Ladungen von 600 bis 800 g sicher. Nach den Versuchen in Liévin zünden die französischen Sprengstoffe schon bei wenig mehr als 100 g Ladung und dürften auch unter den deutschen Bedingungen keine höhere Sicherheit zeigen. Die deutschen Sicherheitssprengstoffe sind an Kraft und Sprengwirkung den französischen weit überlegen und sind in der Handhabung, Aufbewahrung u. dgl. zum Theil wegen Abwesenheit des Sprengöls angenehmer. Trotzdem die deutschen Sicherheitssprengstoffe sicherer, kräftiger und z. Th. angenehmer in der Handhabung sind, wären sie in Frankreich für die Sprengarbeit in der Kohle durchweg verboten. Die sicheren und beliebten Sprengstoffe Dahmenit A und das Victoriapulver wären in Frankreich nicht einmal für die Arbeit im Gestein zugelassen, weil ihre rechnungsmässige Explosionstemperatur den Anforderungen der von der französischen Bergverwaltung aufgestellten Formel nicht gerecht wird. Die sichersten Sprengstoffe (die Carbonitgruppe) wären für Frankreich auch verboten, weil ihre Nachschwaden brennbare Gase enthalten. Die praktischen Versuche zeigen, dass diese Sprengstoffe an Sicherheit denjenigen erheblich überlegen sind, die freien Sauerstoff bei der Explosionszersetzung liefern. Die deutschen Sicherheitssprengstoffe haben sich in einem gewissen Gegensatze zu der französischen Theorie, jedenfalls aber völlig selbständig entwickelt. (Glf. 1900, 713.)

Flüssige Luft als Sprengmittel hält H. Maxim (Sc. Amer. 1900, 163) für beachtenswerth, wenn billige Betriebskraft vorhanden ist.

Prüfung von Sprengmitteln. Nach C. E. Bichel (D. R. P. Nr. 109187) wird eine Patrone des zu untersuchenden Explosivstoffes in dem Hohlraum eines starkwandigen Cylinders untergebracht, mit einer Sprengkapsel der elektrischen Zündungsdrähte versehen und die Explosionskammer des Cylinders durch einen Deckel gasdicht verschlossen. Hierauf wird die Explosionskammer theilweise oder unter gewissen Verhältnissen auch ganz luftleer gemacht und die Patrone durch einen elektrischen Funken entzündet. Durch die Explosionsgase wird der Kolben eines mit der Explosionskammer verbundenen Indicators bewegt, dessen Stift auf den Umfang der von einem Uhrwerk gedrehten Trommel eine Curve aufzeichnet, aus welcher die Brisanz und Kraft des Explosivstoffes entnommen werden kann. Die Zündung der Patrone im luftverdünnten oder luftleeren Raum kann auch wohl in Anwesenheit eines indifferenten

Gases, z. B. Stickstoffes, erfolgen, obgleich diese Maassnahme den Nachtheil hat, dass die Wärmeausdehnung des Stickstoffes in Rechnung zu ziehen ist und bei den sehr hohen Explosionstemperaturen der in den Zersetzungsgasen enthaltene Sauerstoff oxydirend auch auf den Stickstoff einwirken würde. Im genügend luftverdünnten Raum dagegen kommen die Zersetzungsgase des Explosivstoffes ohne fremden Einfluss allein zur Geltung, und es findet die Explosion unter denselben chemischen und physikalischen Bedingungen statt, wie sie im Bohrloch der Kohle oder des Gesteins in Wirklichkeit auftritt.

Prüfung von Sicherheitssprengstoffen in England. W. Wlaschütz (M. Artill. Geniew. 1900 Hft. 5) beschreibt die Prüfungsstation im Arsenal zu Woolwich. Die Prüfungsstation enthält zwei Apparate, den einen zum Versuche, ob die Sprengladung ein schlagwetterähnliches Gemisch aus Luft und Leuchtgas entzündet, den anderen zum Versuche der Entzündung von Kohlenstaub, der in der Luft fein vertheilt ist, durch die Explosion der Ladung. Die maassgebende Prüfung eines Sicherheitssprengstoffes ist die im Gasapparat. Der erste Apparat, Gasgallerie genannt, ist in einem oberirdischen Versuchsstollen (mit Betonwänden) von etwa 12 m Länge und 7 m Breite untergebracht. Wie aus dem schematischen Grundriss (Fig. 174) zu entnehmen ist, besteht er der Hauptsache nach aus einem der Länge nach am Boden liegenden, 9 m langen, schmiedeisernen Rohre *R* (Gallerie) von etwa 80 cm Durchmesser, welches zur Aufnahme des Gasgemisches bestimmt ist, und aus einem wagrechten Mörser (Pöller) *P* zur Aufnahme der Sprengladung, die in das Gasgemisch abgeschossen wird. Die Gasgallerie ist aus acht Stücken zusammengesetzt, von denen das erste schwach conisch gegen die Abfeuerungsstelle zuläuft; dieses Ende erhält einen Abschluss durch eine starke, schmiedeiserne, kreisrunde Platte *S* mit einer Oeffnung in

Fig. 174.

der Mitte, die selbst wieder durch den hineinpassenden Kopf des Pöllerrohres beim Versuche geschlossen wird. Jedes der sieben folgenden cylindrischen Rohrtheile trägt oben ein Sicherheitsventil *s*, welches den Explosionsgasen Austritt verschafft und hierbei zugleich dient, bei einer vorkommenden Entzündung des Gasgemisches die herausschlagende Flamme als Kennzeichen der thatsächlich stattgefundenen Explosion beobachten zu können. Das äussere Ende der Gasgallerie wird durch ein Diaphragma *D* abgeschlossen, das mit gefirnisstem Papier überzogen ist. — Eine besser zutreffende Beobachtung der Entzündung des Gasgemisches als durch die Sicherheitsventile bietet ein Büschel von Schiessbaumwolle, am äussersten Ende der Gasgallerie so befestigt, dass es bei eintretender Entzündung explodirt. — Das Steinkohlenleuchtgas wird in einem kleinen, seitlich befindlichen Gasometer *G* angesammelt, nachdem es vorher einen Gasmesser *Gm* durchströmt hat, um das eingeleitete Gasvolumen bestimmen zu können. Vom Gasometer führen Gasleitungsrohre rechts und links ab, welche nahe den Enden der Gasgallerie in diese einmünden und mit Gashähnen *H* versehen sind. In diese Gasrohrleitung ist ein Centrifugalventilator *V* eingeschaltet, zu dessen Antrieb ein Gasmotor *M* dient. — Wird der Ventilator in Gang gesetzt, so saugt er das Leuchtgas aus dem Gasometer an, während gleichzeitig von der anderen Seite Luft nachdrängt, und bläst es in die Gasgallerie ein; bei offenen Gashähnen *H* wird hierdurch ein Kreislauf eingeleitet, während dessen die Mischung von Luft und Gas erfolgt; es genügt in der Regel, den Ventilator durch eine Minute laufen zu lassen, um eine völlig gleichmässige Mischung zu erhalten. — Der Pöller *P* ist aus Stahl erzeugt und besitzt eine Bohrung, deren Durchmesser jenem der im Grubenbetriebe üblichen Bohrlöcher entspricht. Er ist horizontal liegend, auf einem kleinen Rollwagen aufmontirt, der auf Schienen *a a* läuft. Der zu prüfende Sprengstoff wird, wie bereits oben angegeben, in den Pöller eingebracht und verdämmt, der Rollwagen hierauf vorgeschoben, bis der Pöller an die schmiedeiserne Platte *S* anstösst, und die Ladung nun elektrisch gezündet, wodurch der Schuss geradezu in das empfindliche Gasgemisch abgefeuert wird. — Zum Schutze des Beobachters ist seitlich des Pöllers eine Betonwand *W* aufgebaut. — Der zweite Theil der Prüfungsstation, Kohlenstaubapparat genannt, befindet sich ausserhalb des Versuchsstollens und besteht aus einem verticalen, schmiedeisernen Rohre R_1 von etwa 4,5 m Höhe und 1,15 m Durchmesser, das auf einem Betonsockel aufruht. In der beigegebenen Figur ist dieser Theil auch im Aufriss skizzirt. Ein eigener Pöller P_1 ist in einem Hohlraum des Betonsockels vertical aufgestellt, und wird in seiner richtigen Lage (in der Achse des Verticalrohres) durch Holzkeile festgehalten. Zunächst des Auflagers ist das Rohr mit einer seitlichen Oeffnung versehen, die mit einer starken Thür *T* abgeschlossen werden kann, durch welche das Laden des Pöllers vorgenommen wird. Nahe dem oberen Rande des Rohres befindet sich eine kreisrunde Oeffnung, die zum Austritte der Explosionsgase und gleichzeitig zur Beobachtung dient. In

das Versuchsrohr wird Kohlenstaub durch einen zweiten, im Versuchsstollen untergebrachten Centrifugalventilator V_1 eingeblasen, welcher dem erstgenannten V gleich ist, und von demselben Gasmotor angetrieben wird. Der Kohlenstaub fällt durch einen Trichter t in das Verbindungsrohr zwischen Ventilator und Versuchsapparat. Zum Gebrauch des Apparates wird Pöller P_1 geladen und eingestellt, dann wird Luft durch das Verbindungsrohr hinter dem Trichter eingeblasen, welche auf ihrem Wege zum Versuchsrohre den Kohlenstaub mitnimmt. Sobald der Beobachter sieht, dass die genügende Menge Kohlenstaub angeblasen wurde, wird der Schuss elektrisch abgefeuert.

Prüfung von Sprengstoffen. Nach G. Spica (Mon. sc. 1900, 313) wurde beobachtet, dass mehrere Jahre nass aufbewahrte Schiessbaumwolle nach fünftägigem Erhitzen bei 35° im langsamen trockenen Luftstrom salpetrige Säure entwickelt. Trocken aufbewahrte Schiessbaumwolle entwickelte am 7. Tage salpetrige Säure, Ballistit bereits am 3. Tage. Die gleichen Resultate wurden im geschlossenen, vor Licht geschützten Gefässe erhalten. Hieraus wurde der Schluss gezogen, dass die Sprengstoffe sich allmählich zersetzen. Beim mehrjährigen Aufbewahren von Nitrosprengstoffen zeigte sich auch ein Rückgang im Stickstoffgehalt, z. B. bei Körnerballistit im Laufe von 4 Jahren von 15,13 auf 15,05. Ballistit in dünnen Blättchen 2 Jahre lang in einem gefirnissten Messingkästchen bei Temperaturen je nach der Jahreszeit zwischen — 6 bis + 32° aufbewahrt, hatte die Luft des Kästchens mit salpetriger Säure erfüllt. Das von Sobrero 1847 hergestellte Nitroglycerin, das in der Dynamitfabrik von Avigliano unter Wasser aufbewahrt ist, hat das Wasser sauer gemacht. Auch gepulverte Schiesbaumwolle, die zur Entfernung etwa durch das Pulvern gebildeter salpetriger Säure mehrere Wochen im Vacuum aufbewahrt wurde, entwickelte noch später salpetrige Säure. Mit Wasser gewaschene Schiessbaumwolle, die zur Entfernung löslicher Producte mit Alkohol behandelt war, entwickelte während eines Jahres, trocken aufbewahrt, salpetrige Säure und gab dann an Alkohol eine geringe Menge einer gelbbraunen Substanz ab, die vorher jedenfalls nicht zugegen geweseu war. Es kann nur die Annahme einer langsamen, freiwilligen Zersetzung zur Erklärung der Erscheinungen gemacht werden. Die von Thomas vorgeschlagene Prüfung auf Stabilität durch Erhitzen auf hohe Temperaturen würde keinen Schluss auf die Stabilität beim längeren Lagern zulassen. Die gelagerten Sprengstoffe müssen ebenso wie die Luft des Lagerraumes wiederholt untersucht werden. Die Thomas'sche Methode ist um so unzuverlässiger, als die Entwickelung von salpetriger Säure für die gleiche Substanz nicht immer bei der gleichen Temperatur eintritt. (Vgl. Z. angew. 1900, 545.) — Die von Guttmann (J. 1898) vorgeschlagene Stabilitätsprobe für Sprengstoffe, wie Nitroglycerin, Schiessbaumwolle u. s. w., durch Nachweis der beim Erwärmen entwickelten salpetrigen Säure durch eine Lösung von Diphenylamin in verdünnter Schwefelsäure und Glycerin ist unsicher. Die Probe misslang auch bei

im Vacuum aufbewahrten Substanzen. Die Probe ist auch deshalb verwerflich, weil das verwendete Reagens stark sauer ist und etwa am Glasrande hängen gebliebene Schiesswollstückchen auf das Papier gelangen und durch die Schwefelsäure salpetrige Säure entwickeln können. Die Wirkung der Schwefelsäuredämpfe auf den Sprengstoff ist auch nicht zu vernachlässigen. Zum Nachweise der durch Erwärmen aus dem Sprengstoffe entwickelten salpetrigen Säure wird an Stelle des Diphenylamins chlorwasserstoffsaures m-Phenylendiamin empfohlen, das eine mehr oder weniger intensive Gelbfärbung mit salpetriger Säure in Folge der Bildung von Bismarckbraun gibt und das vor Licht geschützt $1^1/_2$ Jahre unverändert blieb. Guttmann hatte mit diesem Reagens ungünstige Resultate erhalten. Wenn man allerdings wie beim Diphenylamin verfährt, ist die Reaction nicht deutlich, weil selbst zweimal destillirtes Glycerin mit salzsaurem m-Phenylendiamin eine Gelbfärbung liefert. Das Reagenspapier wurde durch Tränken von Filtrirpapier mit salzsaurem m-Phenylendiamin in Lösung 1:1000 bereitet. Das Papier ist vor Licht geschützt über Chlorcalcium aufbewahrt haltbar. Die Anfeuchtung des Papiers geschieht mit Zuckerlösung an Stelle des beim Diphenylamin benutzten Glycerins. Die bei der Probe inne gehaltene Temperatur betrug bei Schiessbaumwolle und Nitroglycerin 66 bis 67°, bei Ballistit 71°. Es wurde stets ein blinder Versuch angestellt, um den Einfluss von etwa in der Luft vorhandener salpetriger Säure auszuschliessen. Das m-Phenylendiamin ist 4 bis 5mal empfindlicher als Jodkaliumstärke. Die Dauer des Erhitzens der zu untersuchenden Substanz wird auf 5 Minuten festgesetzt.

Stabilitätsproben für Schiessbaumwolle und rauchloses Pulver. O. Guttmann (Z. angew. 1900, 592) vertheidigt die Diphenylaminprobe. Die von Spica vorgeschlagene Methode ist so ausserordentlich empfindlich, trotzdem sie bei einer viel niedrigeren Temperatur angestellt wird, dass sie dadurch allein unbrauchbar wird. Diese Empfindlichkeit gibt gar keinen Spielraum für Irrthum in Beobachtung und Behandlung und ihr Werth wird noch mehr dadurch beeinträchtigt, dass ein grosser Theil der zur Probe erforderlichen 5 Minuten auf die Erwärmung des Glases und der Substanz verwendet werden muss.

Selbstthätiger Abschluss für unterirdische Sprengmittelmagazine bespricht J. Jicinsky (Oesterr. Bergh. 1900, 345), — F. Pospisil (das. S. 133) die unterirdischen Sprengstoffmagazine, — Müller (Verh. Gewerbefl. 1900, Sitzber. S. 45) Sprengungen von Munitionsmagazinen.

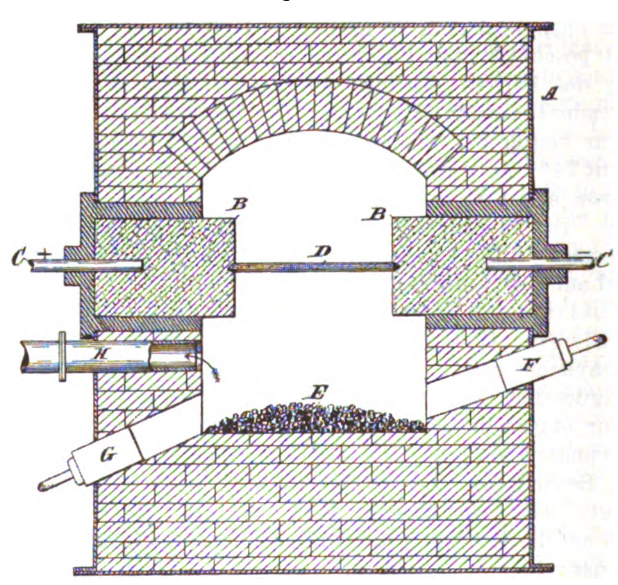
Maschine zur Herstellung von Zündstreifen und Amorcebändern von A. George (D.R.P. Nr. 108196) ist gekennzeichnet durch die Verbindung einer Vorrichtung zum gleichmässigen Vorschub des Papiers um je eine bestimmte Länge in Führungen mit einer solchen zum Aufdrucken von Zündpillen- oder Zündmasse-Querstreifen auf das Papier von unten durch einen in die Zündmasse ein-

tauchenden Rahmen, dessen Druckstifte oder Druckleiste oder -Leisten von der Zündmasse so viel mit hinaufnehmen, um letztere auf die bedruckten Stellen möglichst gleichmässig aufzutragen, und mit einer Vorrichtung zum Einstanzen von Lochreihen in das Papier während des Abhebens der Druckvorrichtung, welche Lochreihen zu den Querreihen von Zündpillen bez. -Streifen überall genau gleichmässig gestellt sind.

Phosphor, Phosphorsäure.

Gewinnung von Phosphor aus Phosphaten nach Electric Reduction Cp. (D. R. P. Nr. 112832). Der Ofen besteht aus einer Kammer *A* (Fig. 175), in deren genügend feuerfeste Wände solide Kohlenblöcke *B* eingesetzt sind, zum Anschluss der Leiter *C*. Die

Fig. 175.



Blöcke sind durch eine Kohlenstange *D* in leitender Verbindung. Die Beschickung *E* wird durch die Oeffnung *F* auf die Kammersohle gebracht; die Rückstände werden durch die Oeffnung *G* abgezogen. Die Phosphordämpfe gehen durch das Rohr *H* nach einer Vorlage. Nachdem die Kammer beschickt ist, leitet man durch die Kohlenstange Strom von solcher Stärke, dass die durch den Widerstand entwickelte Wärme, welche theils durch directe Strahlung, theils durch Zurückstrahlung von der Ofenwandung und -Decke zur Einwirkung auf die Beschickung gelangt, genügend hoch ist, um die Verflüchtigung des Phosphorgehaltes zu bewirken. Es wurde gefunden, dass es sich empfiehlt, eine Graphit-

stange *D* anstatt einer Kohlenstange in die Blöcke *B* einzusetzen; denn wenn auch die Kohlenstange durch die intensive Hitze in Graphit umgewandelt wird, so ist doch diese Umwandlung von einer so starken Zusammenziehung begleitet, dass die Stange leicht zerbricht. Das Verfahren eignet sich auch zur Destillation unreinen Phosphors behufs dessen Reinigung.

Herstellung von arsenfreiem Phosphor. Nach E. Nölting und W. Feuerstein (Ber. deutsch. 1900, 2684) gelingt es nicht, den käuflichen Phosphor durch Lösen in Schwefelkohlenstoff und Ausfällen mit Chloroform vom Arsen zu befreien. Dagegen kann man ein arsenfreies Präparat durch Dampfdestillation erhalten. Destillirt man käuflichen Phosphor mit Wasserdampf unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure, so gehen im Laufe von 8 Stunden bei den von den Verf. eingehaltenen Verhältnissen etwa 50 g über. Das Präparat ist zunächst noch nicht völlig arsenfrei, wird aber durch nochmalige Dampfdestillation chemisch rein. So gereinigter Phosphor gibt selbstverständlich nach Fittica's Verfahren oxydirt keine Spur von Arsensäure.

Herstellung von Phosphorsäureanhydrid. Nach Th. Goldschmidt (D. R. P. Nr. 110 174) beruht das bisherige Verfahren zur Darstellung von P_2O_5 darauf, dass man gelben Phosphor in einen metallenen oder irdenen Behälter bringt und unter Luftzutritt die Verbrennung vornimmt, indem dafür gesorgt wird, dass in einem genügend geräumigen Gefässe die flockige Säure aufgefangen wird. Diese Methode hat folgende Nachtheile. Es entsteht dadurch, dass stets im Verhältniss zur zuströmenden Luft ein Ueberschuss von Phosphor vorhanden ist, nie reine Phosphorsäure, sondern es bilden sich zumeist sogar mehrere Procent phosphorige Säure. Ferner ist nicht zu vermeiden, dass die entstandene bez. entstehende Phosphorsäure auf den noch nicht verbrannten Phosphor auffällt und so theilweise einen Luftabschluss bewirkt, wodurch die Verbrennung sehr verlangsamt, oft sogar ganz verhindert wird. Drittens bildet sich bei dieser Art der Verbrennung ein grosser Theil rother Phosphor, der nicht mehr von selbst weiter brennt, sich dagegen mit der Phosphorsäure zu harten Krusten vereinigt. Dieser so umgewandelte Phosphor, der ein sehr minderwerthiges oder fast werthloses Product darstellt, ist für die Herstellung der Phosphorsäure verloren, so dass die Ausbeute nur etwa 50 Proc. von der theoretisch erreichbaren beträgt. Diese Uebelstände lassen sich beseitigen, wenn man den Phosphor an einem Docht verbrennt. — Wie Versuche gezeigt haben, besitzt der geschmolzene Phosphor die Fähigkeit, Dochte zu durchtränken. Da die Aufsaugefähigkeit des Dochtes dem Phosphor gegenüber aber nur sehr gering ist, bez. der geschmolzene Phosphor nur eine geringe Benetzung ausübt, so ist es vorzuziehen, den geschmolzenen Phosphor in den Docht einfliessen zu lassen bez. denselben in den Docht hineinzudrücken. Man construirt also eine Phosphorlampe, die einer gewöhnlichen alten Oellampe gleicht, bei der das Oel auch dem Docht zufliesst. Der Docht kann im vorliegenden Falle auch aus Baumwolle oder auch

Glaswolle, Asbest oder dgl. bestehen. Man erkennt, dass hierdurch die beiden ersten oben aufgeführten Uebelstände (die Bildung von phosphoriger Säure in Folge des Vorhandenseins überschüssigen Phosphors und das Auffallen von Phosphorsäure auf noch unverbrannten Phosphor) sofort zu vermeiden sind, zumal wenn man den Brenner so einrichtet, dass die Phosphorsäure sofort von ihm abfällt, bez. gar die Brennermündung nach unten kehrt. Da sich der Phosphorzufluss vermittels eines Hahnes oder Ventiles genau regeln lässt, kann auch die Bildung von phosphoriger Säure vermieden werden. Nicht ganz zu vermeiden ist auf diese Weise die Bildung von rothem Phosphor, der sich in Folge der eintretenden Erwärmung am Brenner selbst bildet und Veranlassung gibt, dass sich derselbe öfters zusetzt, so dass ein Abstossen der Kruste erforderlich wird. Aber auch dieser Uebelstand kann fast gänzlich beseitigt werden, wenn man der Bildung des rothen Phosphors durch Kühlung des Brenners entgegentritt. Es ist selbstredend, dass diese Kühlung des Brenners nicht unter die Temperatur hinuntergehen kann, unter der der gelbe Phosphor erstarrt; es ist deswegen am einfachsten, den Brenner bis zu seiner Ausmündung hin mit heissem Wasser zu kühlen, so dass er immer unterhalb der Temperatur gehalten wird, bei der sich rother Phosphor bildet, und oberhalb derjenigen, bei der der gelbe Phosphor erstarrt. Selbstredend könnte an Stelle von heissem Wasser auch eine andere geeignete Flüssigkeit treten und könnte auch die Kühlung etwa mit heisser Luft erfolgen.

Phosphate, künstliche Düngemittel.

Die Phosphate bespricht L. Schucht (Z. angew. 1900, 489). Lahnphosphorite werden nur noch wenig gefördert; die Phosphorite von Helmstedt, Harzburg, Oker und Zilly für Präcipitat verwendet. Die wichtigste Bezugsquelle für Phosphorit für Deutschland ist z. Z. Florida [1]).

Die Floridaphosphate bespricht C. Elschner (Chemzg. 1900, 1211). Die Zusammensetzung der Phosphate aus den verschiedenen Districten schwankt sehr; im Gehalt an Calciumtriphosphat zeigen die Floridaphosphate annähernd gleiche Zahlen. Als typisch für die

1) Nach einer Zusammenstellung in „Statesman's Year Book" stellte sich die Phosphatproduction der Erde im J. 1898 wie folgt:

Algerien	300 000 t
Tunis	120 000
Belgien	100 000
Somme-District . .	350 000
Süd-Carolina . . .	500 000
Florida	580 000
Tennessee	350 950
Nord-Carolina . .	4 000
Pennsylvania . . .	4 000
Verschiedene Länder	92 000
Zusammen	2 400 950 t

Phosphate des Norddistrictes wird die der Wells Company in Newberry angenommen, dieselben enthalten:

0,50 bis	3,00	Proc.	Feuchtigkeit, bei 100° weggehend,	
0,30	2,00	„	Wasser, chemisch gebunden, erst bei höherer Temperatur austreibbar,	
75,00	79,00	„	Calciumtriphosphat,	
0,20	1,00	„	Phosphate der Sesquioxyde,	
1,50	3,00	„	Sesquioxyde als freies Fe_2O_3 oder als Silicate,	
2,00	6,00	„	Calciumcarbonat,	
	1,00	„	Magnesia, zuweilen Spuren von Mangan,	
0,30	1,50	„	Alkalien,	
0,50	1,00	„	Kieselsäure, an CaO, R_2O und R_2O_3 gebunden	z. Th. beim Auflösen in Salzsäure als Kieselfluorwasserstoff weggehend,
Spuren	4,00	„	Kieselsäure als Quarz	
5,00	12,00	„	Fluor- und Chlorcalcium,	
Spuren	2,00	„	schwefelsauren Kalk,	
0,20	1,50	„	organische Substanz.	

Die Büttgenbach- und Sherlock-Phosphate in der Nähe von Bay City und Fitzgerald, also im Südtheil des Phosphatgürtels, ergaben folgende Zahlen:

0,30 bis	2,00	Proc.	Feuchtigkeit,
Spuren	2,00	„	geb. Wasser,
76,00	79,00	„	Calciumtriphosphat,
0,50	2,30	„	Eisenoxyd und Thonerde (freies Fe_2O_3 enthaltend),
Spuren	2,00	„	Calciumcarbonat,
„	1,00	„	Magnesia,
„	0,50	„	Mangan als Phosphat oder Superoxyd (letzteres seltener, und nur als Anflug),
1,00	5,00	„	Kieselsäure, chemisch gebunden,
2,00	7,00	„	Kieselsäure, als Quarz,
	1,50	„	Alkalien,
5,00	15,00	„	Fluor- und Chlorcalcium,
Spuren	1,00	„	organische Substanzen,
	2,00	„	schwefelsaurer Kalk.

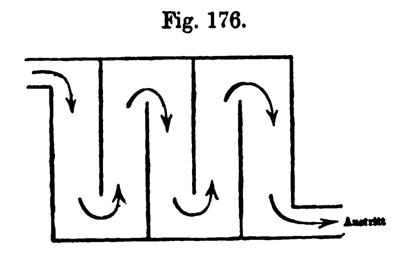
Im Fluor- und Chlorcalcium ist zuweilen das Halogen in geringer Menge als Jod vorhanden; Brom konnte in Floridaphosphaten nicht nachgewiesen werden.

Erdölabfallschwefelsäure für Superphosphatfabrikation muss nach H. Mennicke (Z. angew. 1900, 1031) vorher gereinigt werden.

Zur Beseitigung der Fluorgase der Superphosphatfabriken verwendet man nach C. Elschner (Chemzg. 1900, 795) einen hölzernen gut getheerten Thurm von 5 bis 6 m Höhe, 5 bis 6 m Breite und 1 bis 1,5 m Tiefe, der durch Zwischenwände der Breite nach in 5 Kammern getheilt ist. Die Zwischenwände sind abwechselnd oben und unten offen, so dass der Gasstrom den Thurm von einer zu anderen Abtheilung durchstreicht (s. Fig. 176 S. 424). Dem Gasstrome entgegen spritzen Körting'sche Streudüsen aus Hartgummi fein vertheiltes Wasser in die einzelnen Thurmräume, welches das in den Gasen enthaltene Fluorsilicium in Kieselfluorwasserstoff und schleimige Kieselsäure zersetzt

und die entstehende Kieselfluorwasserstoffsäure absorbirt. Der von den sauren Bestandtheilen nahezu vollständig befreite Gasstrom wird nun durch den Schornstein geleitet. Die am Boden des Thurmes sich sammelnde, stark saure Flüssigkeit leitet man mittels weiter Bleiröhren in ein oder mehrere Behälter; verzichtet man auf die Weiterverarbeitung und will lediglich der gesetzlichen Vorschrift der Vernichtung der schädlichen Gase genügen, so neutralisirt man mit Kalk und lässt die entstehende trübe Flüssigkeit wegfliessen. Wünscht man jedoch das säurehaltige Wasser weiter zu verarbeiten, so ist es zweckmässig, die aus dem ersten oder dem ersten und zweiten Abtheil abfliessende Lösung für sich aufzufangen, da diese viel concentrirter als diejenige der übrigen Räume ist und bis zu 10, ja 12° Bé. spindelt. Der Wasser der 3. bis 5. Abtheilung kann man dann für sich verarbeiten oder aber, falls es zu geringwerthig ist, mit Kalk neutralisiren und wegfliessen lassen. — Die Verarbeitung der sauren Flüssigkeit zu Kieselfluornatrium geschieht, indem man dieselbe nach dem Filtriren mit einer entsprechenden Menge eines Natriumsalzes (am besten einer 10proc. Kochsalzlösung) versetzt, den entstehenden Niederschlag absitzen lässt, durch Decantiren auswäscht, mittels Filterpresse auswäscht und trocknet. Die glatte Abscheidung des Niederschlages und die Gewinnung eines technisch reinen Productes lässt sich erzielen, indem man bei 15 bis 25° unter kräftigem, andauerndem Rühren bei einem Ueberschuss von Kochsalz die Fällung vornimmt.

Fig. 176.



Verfahren zum Aufschliessen von Phosphaten von G. Schröder, P. Fernandez-Krug und W. Hampe (D.R.P.Nr. 114482) besteht darin, dass man das Rohphosphat mit natürlich vorkommenden gemengten Silicatgesteinen, wie Granit, Porphyr u. a., sowie mit basischen Stoffen zusammenschmilzt, wodurch das Phosphat in der Hitze aufgelöst und beim Erkalten aufs Aeusserste fein vertheilt wieder ausgeschieden wird. Als geeignete Mischungsverhältnisse sind durch den Versuch erprobt worden: 40 bis 50 Th. hochwerthigen Phosphates, 37,5 bis 50 Th. Silicatgestein und 10 bis 22,5 Th. Kalkstein. Beim Zusammenschmelzen dieser Massen bildet sich einerseits aus den sauren Silicaten und dem Quarz der Gesteine, andererseits aus dem Kalk des Kalksteins ein basisches, leicht schmelzbares Silicat, welches die Eigenthümlichkeit hat, Phosphate in der Glühhitze aufzulösen und sie beim langsamen Erkalten aufs Feinste vertheilt, aber chemisch unverändert wieder auszuscheiden. Das Schmelzgut, welches sämmtliche nicht flüchtigen Bestandtheile der angewendeten Rohstoffe enthält, lässt sich, namentlich nachdem man es abgeschreckt hat, leicht aufs Feinste pulvern und wird durch Salzsäure vollständig aufgeschlossen, zwei Umstände, welche es wahrscheinlich machen, dass das Erzeugniss im Ackerboden schnell und vortheilhaft

ausgenutzt wird. — Wesen und Werth des Verfahrens liegen in der Verwendung von natürlich vorkommenden gemengten Silicatgesteinen, wie Granit, Porphyr, Basalt, Phonolith u. s. w. Unter diesen Felsarten finden sich solche, welche vermöge ihrer chemischen Zusammensetzung in der Hitze des Kupolofens schon für sich allein zum Glase niederschmelzen, um sich alsdann mit dem Kalk zu einem noch leichter flüssigen Glase zu vereinigen, in welchem sich endlich das Phosphat auflöst. Bei einem solchen Verlaufe des Schmelzprocesses braucht man die Rohstoffe, mit denen der Ofen beschickt wird, nur bis zu faustgrossen Stücken zu zerkleinern. Um den Schmelzvorgang einzuleiten, genügt es, wenn ein Theil der Beschickung in Fluss geräth; man kann also zugleich gemengte Silicatgesteine verschiedenster Art verwenden und gattirt diese zweckmässig so, dass schliesslich alle möglichst vollständig umgesetzt werden. Das gewonnene Schmelzgut enthält nicht nur alle Mineralstoffe, welche nothwendig für das Pflanzenwachsthum sind, sondern überdies auch die accessorischen Bestandtheile gemengter Silicatgesteine, wie Fluorverbindungen, Titansäure u. s. w., und zwar ebenfalls in aufgeschlossener, leicht ausnutzbarer Form.

Verfahren zum Verhindern des Zurückgehens der löslichen Phosphorsäure beim Trocknen von Superphosphat von J. Lütjens (D. R. P. Nr. 112151) ist dadurch gekennzeichnet, dass das getrocknete, heisse, zerkleinerte Superphosphat nach dem Trocknen durch kalte Press- oder Saugluft abgekühlt wird. Die bisherigen Verfahren, Superphosphat zu trocknen, leiden an dem Uebelstande, dass sie ein heisses Product liefern, welches, auf einen grossen massigen Haufen zusammengelagert, nur sehr langsam die Wärme wieder abgeben kann. Gerade einem im Haufen liegenden Superphosphat ist die Wärme aber sehr schädlich, weil Superphosphat in warmem Zustande die Neigung zum Zusammenballen hat. Bei dem Drucke, welchem das Superphosphat durch das Eigengewicht des Lagerhaufens ausgesetzt ist, wirkt das Zusammenbacken, besonders bei langer Lagerdauer, sehr unangenehm und bedingt eine nochmalige kostspielige Zerkleinerung. Abgesehen hiervon, geht auch das heiss zum Lager kommende Superphosphat leicht zurück, indem die löslich gemachte Phosphorsäure wieder unlöslich wird, weil, wie der Erfinder erkannt hat, die Wärme das Zurückgehen befördert und die gedarrten Superphosphate in hohen Lagerhaufen ihre Wärme sehr lange behalten. Dieses Zurückgehen der durch das Aufschliessen löslich gemachten Phosphorsäure, welches oft 1 Proc. und mehr beträgt, bedeutet einen Verlust für den Fabrikanten, weil nur der Gehalt an in Wasser löslicher Phosphorsäure bezahlt wird. Das vorliegende Verfahren soll das Zurückgehen der löslich gemachten Phosphorsäure bei dem lagernden Superphosphat verhindern. Zu dem Zwecke wird dem getrockneten, heissen, zerkleinerten Superphosphat die Wärme entzogen, und zwar dadurch, dass es der abkühlenden Wirkung kalter Pressluft ausgesetzt oder auch dieselbe durch das Superphosphat hindurchgesaugt wird.

Verfahren die Phosphorsäureaufnahme aus Knochenmehl zu erhöhen. Nach W. Jüssen und R. Dorsch (D. R. P. Nr. 114 397) gelingt die Erhöhung der Phosphorsäureaufnahme aus dem Knochenmehl durch geeignetes Durchtränken desselben mit gewissen Salzlösungen, wenn die darin enthaltenen Salze den Fäulnissprocess verhindern oder verlangsamen, die bei der langsamen Verwesung gebildeten ammoniakalischen Producte binden und im Boden zersetzend auf das Kalkphosphat einwirken. Besonders geeignet zu diesem Zweck hat sich der Kainit erwiesen, welcher allen drei Anforderungen entspricht. Ein mit Kainit durchtränktes Knochenmehl geht, hauptsächlich wohl in Folge des hohen Chlornatriumgehaltes, selbst bei feuchter, warmer Aufbewahrung nicht, im Ackerboden also jedenfalls nur sehr langsam, in Fäulniss über. Bei eingetretener Fäulniss vermögen die im Kainit enthaltenen löslichen Magnesiasalze die gebildeten ammoniakalischen Producte in Gegenwart von Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat zu binden, und ausserdem können die löslichen Sulfate des Kainits zersetzend auf den phosphorsauren Kalk einwirken. Alle Salze nun, welche diese wesentlichen Bestandtheile des als Düngemittel bekannten Kainits enthalten, besitzen auch dieselben Eigenschaften, so z. B. der Carnallit, Sylvinit, Schoenit, Krugit, Kieserit, Bergkieserit, also im Wesentlichen die Glieder der Gruppe der Stassfurter Düngesalze und deren Laugen. — Man verwendet zweckmässig ungefähr gleiche Theile eines trockenen oder frisch entleimten Knochenmehles und eines der vorher erwähnten Salze, und mischt ersteres innig mit einer wässerigen Lösung der letzteren, welche zweckmässig bei 70 bis 80° und im Verhältniss von 1 Th. Salz auf 2 Th. Wasser bereitet wurde. Die Masse bleibt dann 2 bis 3 Stunden sich selbst überlassen, wird hiernach getrocknet und alsdann vermahlen. Hiermit hat man ein Düngepräparat erzielt, dessen Phosphorsäure wesentlich wirksamer ist als die des nicht mit dem Salz behandelten Knochenmehls oder eines blossen Gemisches von trockenem Knochenmehl und trockenem Salz. — Die Ursache des günstigen Einflusses des Kainits sowie der anderen bezeichneten Salze auf die Lösbarkeit der Knochenmehl-Phosphorsäure ist zweifellos den oben erwähnten Eigenschaften dieser Salze zuzuschreiben, wenn dieselben während des Verwesungsprocesses im Ackerboden mit den einzelnen Knochenmehltheilchen in inniger Berührung sind. — Gegenüber dem Aufschliessen des Knochenmehls durch Schwefelsäure hat die Behandlung desselben mit den Laugen der angeführten Salze in besprochener Weise noch den wesentlichen Vorzug, dass an Stelle der Säure, welche in dem fertigen Präparat nicht bezahlt wird, Düngesalze zur Verwendung kommen, deren Nährstoffgehalt im Präparat voll vergütet wird.

Verfahren zur Erzeugung eines phosphorsäurereichen Düngemittels gleichzeitig mit phosphorhaltigem Roheisen in einem Arbeitsvorgange von A. J. L. af Forselles (D. R. P. Nr. 115 787) besteht darin, dass man in einem Schachtofen eine Mischung von Kohle, Schmiedeisen- oder Stahlabfall sowie, falls er-

forderlich, von Flussmitteln und so viel phosphorführende Bergart schmilzt, dass das erhaltene Roheisen einen für dünnflüssigen Roheisenguss oder für Behandlung nach dem basischen Bessemer- oder Martinprocess erforderlichen Phosphorgehalt bekommt, während gleichzeitig die Schlacke einen solchen Phosphorgehalt erhält, dass sie sich zur Düngung eignet. Zur praktischen Ausführung des Verfahrens können folgende Mischungen benutzt werden, welche aber nur als Beispiele aufzufassen sind:

5 Th. weicher Bessemerstahl (Kohlengehalt = 0,20 Proc.),
5 „ Apatit,
1,5 bis 3 „ Holzkohle,

oder

5 Th. weicher Bessemerstahl (Kohlengehalt = 0,20 Proc.),
2,5 „ Apatit,
2,5 „ kohlensaurer Kalk,
0,5 bis 3 „ Holzkohle.

Das Verhältniss der Bestandtheile wechselt natürlich nach der Beschaffenheit der Bergart und muss im Voraus durch Probeschmelzung oder Analyse ermittelt werden. Der Gehalt an Phosphorsäure in dem durch Schmelzen von Möllerungen dieser Art erhaltenen Roheisen und Schlacke ist:

in dem Eisen: 11,58 bez. 5,90 Proc.,
in der Schlacke: 13,04 bez. 14,70 Proc.

Die Darstellung eines citratlöslichen Alkalicalciumphosphats von F. Hasslacher (D. R. P. Nr. 109 963) ist dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol. dreibasisch phosphorsauren Kalks mit 2 Mol. Alkalisulfat und der zur Reduction dieser Sulfate nöthigen Kohle zusammenschmilzt. Etwa gebildete kohlensaure Alkalien, deren Bildung in Folge der Gegenwart von kohlensaurem Kalk in den Rohphosphaten erfolgen kann, sowie unzersetzt gebliebenes Sulfat und sonstige in Wasser lösliche Verbindungen können durch Waschen der Schmelze mit kaltem Wasser aus dem Alkalicalciumphosphat entfernt werden. Statt der reinen Sulfate kann man auch Gemische von solchen oder unreinere Sulfate wie natürliche und Abfallsalze zur Schmelze verwenden, vorausgesetzt, dass dadurch das Endproduct nicht minderwerthig, bez. dass dadurch die gewünschte Umsetzung nicht nachtheilig beeinflusst wird.

Verfahren zur Herstellung langsam wirkender Düngestoffe aus leicht löslichen Salzen von C. Roth (D. R. P. Nr. 116 592) besteht darin, dass man in Wasser leicht lösliche Dungsalze, besonders Kali-, Natron-, Ammoniak-, Magnesia- und Kalksalze natürlicher oder technischer Herkunft, einzeln oder gemischt, dadurch mit einer die einzelnen Dungsalzkrystalle oder -Körner überziehenden Schutzhülle aus kieselsauren oder harzsauren Kalkverbindungen, oder beiden zusammen, versieht, dass man die Dungsalze mit Wasserglas und Kalk, hydraulischem Kalk, Cement, kohlensaurem oder basischem phosphorsaurem

Kalk, oder mit geschmolzenem Harz und Kalk enthaltenden Stoffen, wie Thomasmehl, oder mit geschmolzenem Harz und Kalk selbst, nach einander oder gleichzeitig vermengt oder überzieht. — Krystallkörner von Natronsalpeter, deren Korngrösse durch zwei Siebe von 2 und 4 mm Maschenweite bestimmt wird, werden unter Umrühren mit 30 Proc. ihres Gewichtes 20proc. Natronwasserglas gleichmässig befeuchtet. Hierdurch bildet sich auf der Oberfläche der Salpeterkrystalle eine klebrige, gelatinirende Hülle von Silicat und etwas freier Kieselsäure. Hierauf bringt man den so vorbereiteten adhäsionsfähigen Salpeter in eine in schüttelnde Bewegung versetzbare Metalltrommel, welche so viel staubförmigen Cement enthält, dass dessen Gewicht zwischen 30 und 50 Proc. von dem des angewendeten Salpeters beträgt. Versetzt man nun die Trommel, welche von dem aufgenommenen Material nur zu einem Drittel erfüllt ist, in Bewegung, so bewirkt die Klebkraft des auf den Krystallkörnern ausgeschiedenen Natronsilicats, dass die staubförmigen Cementtheilchen auf dieser adhärirenden Hülle sich so lange schichtenförmig absetzen, bis nichts mehr an der Oberfläche haften bleibt. Man bringt nun die Körner aus dem Schüttelapparat und lässt sie, in dünner Schicht ausgebreitet, so lange trocknen, bis ihre Hüllen vollkommen erhärtet sind. Nachdem dies bei gehörigem Luftwechsel und einer Temperatur von etwa 35° vollkommen erreicht ist, wird das Körnermaterial von Neuem mit etwa 15 Proc. Wasserglas, diesmal jedoch vortheilhaft mit solchem von $33^1/_3$ Proc. Silicatgehalt, angefeuchtet und in derselben Weise wie das erste Mal mit überschüssigem Cement geschüttelt und dann langsam bei Luftzutritt getrocknet. Wiederholt man die Operation zum dritten Male, so gelangt man zu einem Präparat, dessen einzelne Körner im Innern aus einem Salzkern bestehen, der seinerseits in eine steinharte Silicatschale eingeschlossen ist. Das Gewicht dieser das Salpeterkorn concentrisch umgebenden Schutzhülle beträgt, je nach der Wiederholung der Ueberkleidungsoperation, 60 bis 85 Proc. vom Gesammtgewicht der Pille und deren Gehalt an Salpeter sonach 15 bis 40 Proc. Die Schutzhülle als solche übernimmt der Erdfeuchtigkeit gegenüber die Rolle einer porösen Membran. Ihre regulirende Wirkung auf den Lösungsprocess des eingeschlossenen Salzes wird dadurch veranschaulicht, dass man die Körner etwa 1 Stunde in Wasser legt und sie dann austrocknen lässt, ohne sie zu berühren. Ihre Oberfläche erscheint dann mit sehr zarten Efflorescenzen von Salpeter bedeckt. Unter einer 3 cm hohen Schicht Wasser von 15° aufbewahrt, hält ein nach dem geschilderten Vorgang hergestelltes Product von 20 Proc. Salpetergehalt 48 bis 60 Stunden aus, bis letzterer vollkommen erschöpft ist. — Oder 60 Th. Natronsalpeter, 20 Th. Kainit, beide Salze von einer Korngrösse, dass sie Siebe von 2 bis 2,5 mm Maschenweite noch passiren können, und 20 Th. trockenes Calciumoxydhydrat werden mit dem fünften Theil ihres Gewichtes 5proc. Kaliwasserglas gemeinschaftlich granulirt, so dass nach dem Trocknen die Massenelemente der Mischung ebensowenig zusammenbacken als vorher, dass jedoch jedes Korn von dem Silicatniederschlag

gleichmässig bedeckt ist. Die bei gewöhnlicher oder bei einer bis gegen 100° erhöhten Temperatur getrocknete Masse wird einer zweiten und dritten Behandlung mit Wasserglas von steigender Concentration — bis zu 33 1/3 procentigem — unter jedesmaligem Austrocknen nach einer solchen Behandlung unterworfen. Nachdem ein genügend starker Ueberschuss von Kalksilicat hergestellt ist, was zutrifft, wenn das Gewicht der ursprünglichen drei Bestandtheile: Salpeter, Kainit und Calciumoxydhydrat, sich um 1/3 vermehrt hat, werden die Körner mit 33 1/3 proc. Wasserglas befeuchtet und auf einer entsprechenden Fläche oder im Schüttelapparat, in trockenem hydraulischen Kalk, der gegebenenfalls durch Cement oder feinpulverigen kohlensauren oder phosphorsauren Kalk (Thomasmehl), Rückstände von der Sodafabrikation, Schlackenmehl und andere silicatbildende oder mit den chemischen Spaltungsproducten des Wasserglases molecular erhärtende, pulverförmige Mittel ersetzt werden kann, gerollt. Die abwechselnde Behandlung mit Wasserglas und Substanzen, welche mit ihm einen Silicat-Ueberzug bilden, erfolgt nach jedesmaligem Trocknen ein- bis dreimal, je nach dem verlangten Grad des Schutzes gegen Wasser. Letzteres löst je nach der Dicke der Schutzhülle und den Materialien, aus denen sie besteht, die eingeschlossenen Salze zwischen 5 und 16 Tagen, wenn sie sich während dieser Zeit unter einer 3 cm hohen Schicht des Lösungsmittels befinden.

Felddüngungsversuche über die Wirkung der Phosphorsäure in verschiedenen Formen. F. W. Dafert und O. Reitmair (Z. landw. Vers. Oesterr. 1900, Sonderabdr.) ziehen auf Grund der Ergebnisse der 1899 ausgeführten und bis zum Sommer 1900 analytisch verarbeiteten Feldversuche folgende Schlussfolgerungen: Die Phosphorsäurewirkung der hochcitratlöslichen Thomasschlacke ist keine bessere als diejenige der niedrigcitratlöslichen, und zwar beim feldmässigen Anbau von Sommerhalmfrüchten ebenso wie bei Winterhalmfrüchten. Gleiche Mengen Gesammtphosphorsäure verschiedener Schlackenqualitäten zeigen auch gleiche Wirkung. Das Werthbestimmende für die Thomasschlacke ist also ihr Gehalt an Gesammtphosphorsäure, denn diesem entspricht nach allen bisher bekannt gewordenen Versuchen ihre Wirkung im Ackerboden. Der Verkauf nach citratlöslicher oder citronensäurelöslicher Phosphorsäure entbehrt der wissenschaftlichen Grundlage und der wirthschaftlichen Berechtigung und ist daher, ebenso wie seiner sonstigen praktischen Nachtheile wegen, zu verwerfen. — Die Phosphorsäurewirkung des entleimten Knochenmehles ist auch nach den Versuchen zu Sommerhalmfrüchten eine gute. Es ist dies ein neuer Beweis dafür, dass für die Ermittelung der Düngewirkung eines Pflanzennährstoffes nur der Feldversuch maassgebend sein kann. Die aus Gefässversuchen gefolgerte Ansicht, die Phosphorsäurewirkung der Knochenmehle sei gleich Null, ist entschieden unrichtig. — Das Algierphosphat hat zu den Sommerhalmfrüchten überraschend gut gewirkt und erwies sich als der Thomasschlacke gleichwerthig. Es wäre sehr wichtig und im Interesse

der Landwirthschaft zu wünschen, dass in der nächsten Zeit recht zahlreiche Düngungsversuche mit Rohphosphaten auf gewöhnlichen Ackerböden zur Durchführung gelangen. Sollte sich die directe Verwendung der Rohphosphate als Düngemittel in ausgedehnterem Maasse durchführbar erweisen, so wäre dadurch für den Landwirth ein nicht zu unterschätzender Vortheil gewonnen, insofern seinerseits ein Druck bei der Preisbildung der übrigen Phosphate ausgeübt und damit den schädlichen Wirkungen der Cartellbildung unter den Superphosphat- und Thomasschlacken-Producenten entgegengearbeitet werden könnte. — Das Wirkungsverhältniss der Phosphorsäure in der Thomasschlacke zu derjenigen des Superphosphates zeigte sich bei den Haferversuchen des Jahres 1899 im Durchschnitte wie 70:100, und fast ebenso bei Gerste. Die Wirkung der Phosphorsäure in Algierphosphat und Knochenmehl kam derjenigen der Thomasschlacken verschiedener Qualität sehr nahe. — Das Verhältniss der Phorsphorsäurewirkung der einzelnen Phosphate zu einander wurde aus den durch die Phosphorsäuredüngung erzielten Körnermehrerträgen berechnet. Die Ableitung desselben aus der Phosphorsäureausnutzung ist ganz unzulässig. Die aus den Mehrerträgen berechnete Phosphorsäureverwerthung und das sich daraus ergebende Werthverhältniss der Phosphorsäure in den verschiedenen Phosphaten ist indessen nicht direct für die landwirthschaftliche Praxis verwendbar, sondern erst das Mittel, aus den Zahlen derartiger durch mehrere Jahre wiederholter Versuche. Auf keinen Fall dürfen aber die Resultate von Gefässversuchen zur Berechnung von Bewerthungszahlen herangezogen werden.

Düngewirkung des entleimten Knochenmehls. O. Kellner und O. Böttcher (D. landw. Presse 1900, 665) fanden, dass Topfpflanzen in Gegenwart grösserer Mengen Kalkes die Phosphorsäure des Knochenmehles nur unvollkommen auszunützen vermögen, während letztere im kalkarmen Boden eine verhältnissmässig recht gute Wirkung erkennen lässt. Sie schliessen daraus auf einen voraussichtlichen Erfolg der Düngung mit Knochenmehl in den kalkarmen Ackererden und warnen vor einer Verwendung des genannten Düngemittels dort, wo viel Kalk vorhanden ist. Dagegen ergaben Versuche von F. W. Dafert (Z. landw. Vers. Oesterr. Sonderabdr.), dass Knochenmehl auch auf kalkreichem Boden gute Erträge liefern kann.

Düngungsversuche. Nach F. W. Dafert (Wiener landw. Pr. 1900, Sonderabdr.) bildet der schwer durchzuführende Vegetationsversuch die Aufgabe der Versuchsstationen, während der praktische Düngungsversuch durch die Landwirthe im Vereine mit den Versuchsstationen ausgeführt werden muss. Das Zusammenwirken dieser Anstalten und der Praktiker wird sich stets ausserordentlich erspriesslich erweisen, denn es ist naturgemäss. Der Vegetationsversuch und seine Resultate bedürfen der Ueberprüfung durch den Feldversuch, während der letztere ohne Unterstützung durch den Vegetationsversuch häufig nur langsam zum Ziele führt.

Bewerthung von Thomasmehl. Dafert (Wiener landw. Ztg.) wendet sich scharf gegen die Behauptung, dass nur der citronenlösliche Antheil der Thomasschlacke Düngewerth habe. Niemand kann auch nur einen praktischen Düngungsversuch anführen, bei welchem eine Thomasschlacke thatsächlich nach ihrem Gehalt an citrat- oder citronensäurelöslicher Phosphorsäure gewirkt hätte.

Rückgang der Phosphate. W. Paysan (Chemzg. 1900, 185) kann den Rückgang nicht in dem Gehalte an Sesquioxyden finden. — Eine Dampferladung Floridaphosphat machte in sämmtlichen 4 Luken am 1. Tage einen durchaus gleichmässigen Eindruck. Am 2. Tage erwies es sich aber in der 3. Luke dunkler gefärbt, und bald lehrte der Augenschein, dass es hier stark verunreinigt war. Zwei an beliebiger Stelle dieses schmutzigen Nestes gezogene Muster ergaben folgendes Resultat:

a)	Phosphorsaurer Kalk	71,97 Proc.,	Sand	8,85 Proc.
b)	„ „	64,65 „	„	19,00 „

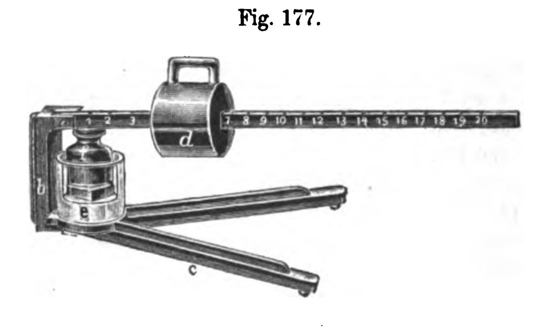
Das Durchschnittsmuster der gesammten Ladung aber zeigte: Phosphorsaurer Kalk 77,73, Eisenoxyd + Thonerde 2,13 Proc. Die geleistete Minimalgarantie war also damit noch überschritten. Bei der Verarbeitung verhielt sich das reine Phosphat vollkommen normal, es schloss sich gut auf und zeigte nicht den geringsten Rückgang. War es aber mit, wenn auch geringen, Mengen der verschmutzten Partie vermischt, so war das Zurückgehen sehr schnell zu beobachten; es ergab sich ein Gehalt von 1,52 bis 2,14 Proc. unlöslicher Phosphorsäure gegen 0,75 Proc. in der reinen Waare. — Nach v. Grueber (das. S. 227) ist die Frage des Rückgangs noch ungelöst.

C. Elschner (das. S. 252) ist nicht mit Grueber einverstanden. Die Sesquioxyde sind, wenn dieselben dem Rohmaterial als phosphorsaure Salze (oder auch als Eisenoxydhydrat) beigemengt sind, nur in beschränktem Maassstabe als schädlich für die Fabrikation zu betrachten, da ein Rückgang in ungedarrtem Superphosphat nur bei sehr hohem Gehalt an R_2O_3 beobachtet wird. In scharf gedarrten Superphosphaten kann allerdings bei hohem Sesquioxydgehalt ein erheblicher Rückgang eintreten, d. h. Eisenphosphat fällt unlöslich aus und reisst Thonerdephosphat mit nieder. Er würde einem Thonerdegehalt ohne Eisenoxyd in Phosphaten, wenn derselbe in Form von phosphorsaurer Thonerde vorhanden wäre, weniger Beachtung schenken, wenn derselbe nicht ausserordentlich hoch ist. Ist jedoch Eisenoxyd und Thonerde als Silicat oder Silicophosphat oder Thon vorhanden, so werden diese Substanzen während des Aufschliessprocesses durch die Schwefelsäure nur zum geringen Theile zersetzt; im Laufe der Lagerungsperiode wird sich jedoch Kieselsäure in Gallertform ausscheiden und die sich bildenden unlöslichen Thonerde- und Eisenoxydphosphate umhüllen. Auch bei Vorhandensein von Kalksilicaten wird SiO_2 als Gallerte niederfallen und den weiteren Aufschluss des gebildeten Calciumbiphosphates zu Monophosphat durch die vorhandene freie Phosphorsäure verhindern. Es wird also bei dem Vor-

handensein von Thonen und Silicaten in Phosphaten stets ein starker Rückgang eintreten. Die verschiedenen Silicate verursachen allerdings in verschiedenem Grade Rückgang. — Wie leicht Thone in den Phosphaten vorkommen können, ergibt sich schon aus der Gewinnung der Floridaphosphate, die völlig in Thon eingebettet vorkommen. Der durch Waschen nicht entfernte Thon brennt sich während des Darrens an den Minen (Aufschichten des Phosphates mit Holz und Inbrandsetzen des „Kiln") entweder an den Phosphatstücken fest oder ist dem Phosphat als Staub beigemischt; an manchen Minen wird deshalb das Phosphat gesiebt. Oftmals wird jedoch der abgesiebte Staub theilweise wieder hinzugesetzt, um ihn zu verwerthen, d. h. es wird auf Garantie min. 77 Proc. dreibas. Kalkphosphat und max. 3 Proc. R_2O_3 abgestimmt, so weit es sich so erreichen lässt. Dieser Phosphatstaub, sog. „screenings", verursacht natürlich bedeutendes Zurückgehen, und es empfiehlt sich, im Falle diesen für sich stark sauer aufzuschliessen; in manchen Fällen dürfte deshalb ein Absieben in der Superphosphatfabrik gerathen sein.

Apparat zur Vorausbestimmung des Rückganges in Superphosphaten liefern Kaehler & Martini nach Angaben von Schucht. Darnach ist erwiesen, dass Superphosphat unter einem gewissen Drucke im Haufen, hervorgerufen durch die Höhe desselben und durch die Zeitdauer des Lagerns nicht haltbar bleibt und wasserlösliche Phosphorsäure bis zu 1,5 Proc. und darüber, je nach den obwaltenden Verhältnissen verloren geht. Der Apparat besteht aus einem einarmigen Hebel *a* (Fig. 177) mit decimaler Eintheilung, auf welchem ein Laufgewicht *d* von 15 k hin und her geschoben werden kann. Den Stützpunkt bildet eine massive eiserne Säule *b*, welche mit einer starken, hufeisenförmigen Unterlage *c* fest verbunden ist. Ein starkes, cylindrisches Gefäss aus Glas oder Porzellan *e* mit flachem Boden und passendem Stempel *f* bildet den „Presscylinder", in welchen die zu untersuchende Masse gethan wird. Man versetzt in einem Glas-Druckgefäss (Presscylinder) 100 g Superphosphat mit 25 g heissem Wasser, zerreibt den Brei tüchtig, dampft auf dem Wasserbade das überschüssige Wasser weg und bringt nun das Gefäss unter die Presse, in welcher der Gefässinhalt durch einen Glasstempel zusammengedrückt wird. Dieser Druckapparat wird 24 Stunden lang bei 50 bis 70° warm gestellt. In diesem so behandelten Superphosphate wird nun Wasser, wasserlösliche, unlösliche und freie Phosphorsäure bestimmt; vorher schon hat man von dem

Fig. 177.



Original-Superphosphat die gleichen Bestimmungen ausgeführt, und man erhält somit durch Vergleichung der Resultate der beiden Analysenreihen Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Superphosphates. — Die Verschiedenheit in den Fabrikations- und Lagerräumen der einzelnen Fabriken thut diesem Verfahren keinen Abbruch. Man hat nur nöthig, das Laufgewicht für sein Superphosphat einzustellen. Hat man das richtige Druckgewicht und die richtige Temperatur ermittelt, so stehen beide ein für alle Mal fest, und man ist in die Lage versetzt, durch dieses einfache, den Verhältnissen im Betriebe angepasste Verfahren sich rechtzeitig Kenntniss von Verlusten zu verschaffen oder diesen vorzubeugen.

Das Verhalten der wasserlöslichen Phosphorsäure im Acker untersuchte M. Ullmann (Chem. Ind. 1900, 61). Darnach ist es nicht für alle Verhältnisse maassgebend, dass nach einer Superphosphatdüngung die im Superphosphat vorhandene wasserlösliche Phosphorsäure in „ganz kurzer Zeit", wohl schon im „Verlauf weniger Stunden in den bodenlöslichen Zustand" übergeht. Bei zahlreichen Versuchen mit den verschiedensten Bodenarten, wie solche thatsächlich in landwirthschaftlichen Betrieben vorkommen, ergab sich, dass Monate lang nach einer Kopfdüngung mit Superphosphat Mengen wasserlöslicher Phosphorsäure eine Erdsäule von 25 bis 27 cm durchwanderten, ohne vollständig von den Absorptivstoffen in dieser Bodensäule absorbirt (d. h. chemisch gebunden) oder mechanisch zurückgehalten zu werden. Von Einfluss auf diesen Vorgang sind naturgemäss die Mengen von Absorptionsmitteln, welche in den einzelnen Bodenarten vorhanden sind und die in der Bodenanalyse als Magnesia, Kalk, Eisenoxyd und Thonerde procentualisch angegeben werden. Allein man sollte sich an der Hand dieser Procentsätze nicht bestimmen lassen, den Boden auf seine Absorptionskraft zu taxiren, geschweige denn den Procenten an Magnesia, Kalk und Sesquioxyden in einem Culturboden die gleiche Absorptionskraft zuzumessen, mit welcher experimental künstliche Gemische (aus Sand und Absorptionskörpern in chemisch freiem Zustande) absorbirend auf lösliche P_2O_5 gewirkt haben. Es ist doch nur zu wahrscheinlich, dass die in einer Analyse sich vorfindenden Mengen an MgO, CaO, Fe_2O_3, Al_2O_3 bereits in Folge der ganzen Bodenbildung, der Düngung mit Stalldünger und anderen mineralischen Düngemitteln bereits chemisch gebunden sind und in Formen sich befinden, über welche uns die Bodenanalyse vollständig bis dato keine genügende Auskunft gibt. Man benutzt 100 g eines Culturbodens mit 10,26 Proc. Eisenoxyd und Thonerde, also eine Menge von 10,26 g Sesquioxyden auf 0,1802 g lösliche Phosphorsäure in Superphosphat. Das Verhältniss zwischen löslicher $P_2O_5 : Fe_2O_3 + Al_2O_3$ war wie 1:56,9 bez. 1:54,9; und trotzdem blieben 28,13 Proc. der ursprünglichen Menge P_2O_5 noch nach 66 Stunden als in Wasser löslich nachweisbar. Bei einem Versuch aber waren nach 236stündiger Digestion sogar 45,58 Proc. P_2O_5 noch in Wasser gelöst. — Dies Verhalten der Sesquioxyde gegenüber den ihnen zugeführten Mengen wasserlöslicher P_2O_5 ist so zu erklären, dass nur ein

Theil der im Boden vorhandenen Sesquioxyde in Activität getreten ist, ein anderer Theil nicht, weil dieser bereits in passiver Form im Boden sich vorfindet. — Bei einem Versuch kam auf 0,1802 g P_2O_5 in 1 g Superphosphat 100 g Erde mit 18,7 g CaO; gibt ein Verhältniss zwischen der wasserlöslichen P_2O_5 und dem Absorbens Kalk (CaO) wie 1:100. Und doch sind in dieser Mischung nach 66 Stunden noch 20,24 Proc. P_2O_5 als wasserlöslich gefunden worden; nach 14 Tagen noch 18,81 Proc. Es geht also selbst in einem ungemein kalkreichen Boden, sofern er längere Zeit zu Ackerbauzwecken gedient hat, die wasserlösliche P_2O_5 nicht in wenigen Tagen oder gar Stunden in die Form des Tricalciumphosphats über, sondern nur ein Theil derselben; ein anderer Theil bleibt lange Zeit wasserlöslich. Dies aber wiederum lässt erkennen, dass der Kalk des Ackerlandes, sofern er nicht frisch in dieses in Form einer Kalkdüngung gekommen ist, bereits mit anderen Stoffen gesättigt ist. Die wasserlösliche P_2O_5 geht selbst in einem von Natur aus sehr kalkreichen Boden nur langsam zurück. Auf jeden Fall durchwandert sie auch bei diesem Vorgang auf Kalkboden Ackerschichten von 20 bis 30 cm Höhe, ohne gänzlich auf diesem Wege absorbirt zu werden. — Dieses Wandern der wasserlöslichen P_2O_5 hängt mit den atmosphärischen Niederschlägen eng zusammen. Es stellt an sich aber eine ungemein werthvolle Eigenschaft der wasserlöslichen P_2O_5 dar, die bisher nicht genügend hervorgehoben worden ist. Man gab wohl zu, dass die lösliche P_2O_5 der Superphosphate, bevor sie im Boden zurückgehe, sich feiner vertheile und dass sie gelöst eine viel grössere Zahl Bodenpartikelchen berühre als die citratlösliche P_2O_5 der Thomasmehle. Allein ein richtiges Wandern im grösseren Maassstab, diese Eigenschaft der Superphosphat-Phosphorsäure zu vindiciren, daran hat unseres Wissens bisher Niemand gedacht, wenigstens nicht in dem Sinne, dass dies ein Vorzug der wasserlöslichen P_2O_5 ist. — Wohl hat man vor der Anwendung von Superphosphat auf leichteren Sandböden gewarnt, weil die lösliche P_2O_5 in den Untergrund verloren gehe [1]); indessen auf Grund von genauen Versuchen hat noch Niemand ein Urtheil abgegeben, inwieweit diese Warnung berechtigt ist, geschweige denn, dass an der Hand von Versuchen man das Wandern der wasserlöslichen P_2O_5 als einen Vorzug hinzustellen unternommen hat. Der Versuch zeigt, dass auf ganz verschiedenartigen Böden sehr erhebliche Procentsätze an löslicher P_2O_5 auch Monate lang noch gelöst bleiben. Fehlt die Feuchtigkeit nicht, so dringen diese 20 bis 30 cm und tiefer. Immerhin ist eine Tiefe von 30 cm schon sehr beachtenswerth, denn dann würde eine sehr erheblich tiefe Ackerkrume nach einer Düngung mit Superphosphat mit wasserlöslicher P_2O_5 durchtränkt. Diesen Vorzug leistet kein anderer Phosphorsäuredünger, am allerwenigsten die Thomasmehlphosphorsäure. Es ergibt sich ferner, dass die physikalischen Boden-

1) Wie langjährige Feldversuche zeigen, ist dies auf einem rationell bewirthschafteten, d. h. gekalkten oder gemergelten Sandboden nicht der Fall.

verhältnisse sehr wohl das Absorptionsvermögen des Bodens für Phosphorsäure bez. das Zurückgehen der wasserlöslichen P_2O_5 zu beeinflussen vermögen. Es scheint, dass für den Rückgang die wasserlösliche Phosphorsäure im Boden von eingreifender Bedeutung ist, ob der mit Superphosphat gedüngte Acker reich, oder von mittlerem Gehalt oder arm an Feinsand und namentlich Staub ist. Je höher der Procentsatz an diesen ist, um so inniger und fester lagern sich die Bodentheilchen als Absorptionsmittel an die Superphosphatkörnchen und üben mechanisch einen Druck auf diese aus. Durch das dichte Aneinanderlagern der Bodentheile und Superphosphatkörner bildet sich bei einem Durchfeuchten mit Regen des Ackers in der unmittelbaren Nähe eines Superphosphatkorns, in dem es in Lösung geht, eine viel concentrirtere Lösung, als wenn auf einem Boden mit einem hohen Gehalt an Feinkies und Grobsand nach einer Düngung mit Superphosphat die gleiche Regenmenge fällt. Hier sind grössere Hohlräume vorhanden, welche sich mit Feuchtigkeit füllen, die das in ihnen nur lose lagernde Superphosphatkörnchen in Lösung bringt, die dabei entstehende Lösung ist aber eine nicht so concentrirte. Je concentrirter aber eine Lösung ist, welche mit den Absorbentien im Boden zusammentrifft, um so energischer und stärker geht die Absorption vor sich. — Entsprechend der Ansicht von Schucht (S. 432) ist die Art des Lagerns der Superphosphatkörner, nach deren Unterbringen in den Acker, von grosser Bedeutung für den später sich einstellenden Process der Absorption der wasserlöslichen P_2O_5. Je fester und inniger umschlossen die Superphosphatkörnchen (also gleichsam unter je intensiverem Druck ihrer Umhüllung lagern), um so schneller geht die Absorption vor sich. Man muss den Vorgang des Zurückgehens der löslichen P_2O_5 im Boden doch so auffassen, dass die in Lösung befindliche P_2O_5 theils in Form von freier P_2O_5, theils als Monocalciumphosphat an die Bodensalze herantritt und diese zu zerlegen versucht. Je concentrirter diese Phosphorsäure ist, um so energischer wird sie selbst auf die von ihr bei ihrem Wanderungsprocess berührten Absorbentien einwirken und gleichzeitig selbst gebunden werden. Je schwächer diese Lösung ist, um so weniger intensiv verläuft dieser Process. Damit aber wächst die Möglichkeit, den Düngungsprocess mit Superphosphat, wie solcher thatsächlich im Boden stattfindet, zu erklären.

Untersuchung von Knochensuperphosphaten bespricht H. Lasne (Rev. phys. chim. 4, 397), besonders die Bestimmung der Sesquiphosphate.

Zur Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd behandelt F. P. Veitch (J. Amer. 22, 246) die Probe mit Fluorwasserstoff.

Zum Nachweis von Mineralphosphat in Thomasschlacke wird nach N. v. Lorenz (Z. landw. Vers. Oesterr. 1900, 684) ein etwa 5 cm im Durchmesser haltendes Scheibchen Filtrirpapier mit etwa 1 cc einer 5proc. Sodalösung befeuchtet und auf die convexe Seite eines grösseren Uhrglases gelegt. Alsdann werden annähernd 10 g

Thomasmehl in einem 7 cm weiten Becherglase mit etwa 30 cc concentrirter Schwefelsäure übergossen und sofort mit einem Glasstabe tüchtig umgerührt. Das Becherglas wird nun mit dem Uhrglase und den daran haftenden Filtertheilchen bedeckt, wobei man Sorge trägt, dass das Filter nicht den Becherrand berührt. Das Uhrglas wird im Ganzen 5 Minuten auf dem Becherglase belassen, jedoch einige Male unter kurzem Umrühren des Reactionsgemisches gehoben. Nun wird das Filterscheibchen mit 2 bis 3 cc Wasser in ein reines Becherglas gespült, einige Secunden lang geschwenkt, die klare Flüssigkeit in eine Eprouvette abgegossen, mit 2 cc einer 5proc. Essigsäure angesäuert und mit einer mit Essigsäure ganz schwach angesäuerten reinen Calciumchloridlösung versetzt und aufgekocht. Eine vor oder unmittelbar nach dem Aufkochen entstehende weisse Trübung oder ein weisser Niederschlag zeigen die Anwesenheit von Fluoriden und somit Mineralphosphat an.

Bestimmung der Phosphorsäure in den Thomasschlacken nach dem Humussäureverfahren bespricht W. Hoffmeister (Landw. Vers. 52, 331).

Perchlorat in Salpeter. Der Verband landwirthschaftlicher Versuchsstationen hat im September 1899 folgende Anträge angenommen: a) Nach neueren Beobachtungen müssen Salpeter schon mit einem Gehalt von 1 Proc. Perchlorat unbedingt als gefährlich und bedenklich bezeichnet werden, namentlich in ihrer Anwendung zu Roggen, Gerste, Weizen und auch Hafer. Im sauren Moorboden, namentlich zu Roggen, sind Salpeter schon mit $^1/_2$ Proc. Perchlorat als gefährlich zu bezeichnen. b) Die sogenannte Perchloratklausel der Hamburger Salpeterhändler, nach welcher bis zu $^3/_4$ Proc. Perchlorat nach der indirecten Methode mit zu bezahlen, ein höherer Perchloratgehalt zwar entschädigungspflichtig sei, aber nicht zur Ablehnung eines solchen Salpeters berechtige, ist vollkommen unannehmbar und überhaupt nicht in Betracht zu ziehen. c) Es ist immer wieder hervorzuheben, dass die Hamburger Durchschnitts-Schiffs-Analyse nach der indirecten (Differenz-) Methode in keiner Weise den Landwirthen die nothwendige Gewähr für die Lieferung eines vollwerthigen Salpeters bietet. Eine solche ist vielmehr nur in der directen Stickstoffbestimmung der Theilladungen gegeben.

Perchlorathaltiger Salpeter als Düngemittel. Nach A. Petermann (Bull. Gembloux 1900 Nr. 67) wirkt Salpeter mit 1 Proc. Perchlorat noch nicht schädlich. — J. Stoklasa (Z. landw. Oesterr. 1900, 35) findet, das bei Anwendung von 500 k Chilisalpeter von 2 Proc. Perchlorat im Boden eine Lösung dieses Salzes entstehen kann, die höchstens 0,01 Proc. $KClO_4$ enthält, eine Lösung, die bei Rübenkeimlingen keine merkliche Störung hervorrief. Für Roggen darf der Chilisalpeter nur höchstens 1 Proc. Perchlorat enthalten bei einer Düngung von 100 k Chilisalpeter auf 1 ha; bei Anbau von Hafer kann der Perchloratgehalt bis 1,5 Proc. steigen, und Weizen und Gerste vertragen sogar 2 Proc. Perchlorat.

Calciumcarbid.

Zur Erzeugung von Calciumcarbid empfiehlt R. Trost (D. R. P. Nr. 110442) eine Elektrode mit schichtenweiser Lagerung der zu vereinigenden Stoffe; dadurch soll man gut leitende Elektroden erhalten und die durch den Lichtbogen erzeugte Wärme wirkt unmittelbar auf die zu schmelzende Masse, so dass durch Ausstrahlung keine oder nur sehr wenig Wärme verloren geht. Kalk und Kohle werden so zusammengebracht, dass eine leitende Kohlenschicht sich neben einer nicht leitenden Kalkschicht befindet, hierauf wieder eine Schicht Kohle, dann Kalk und wiederum Kohle. Die Fig. 178 zeigt einen Querschnitt bei prismatischer Elektrodenform mit paralleler Schichtung und Fig. 179 einen Querschnitt bei cylindrischer Elektrodenform mit concentrischer Schichtung. Der Strom wird der Kohlenschicht bez. den Kohlenschichten der Elektrode entlang zum Lichtbogen gelangen und in letzterem den nicht leitenden Kalk zum Schmelzen bringen, was die Calciumcarbidbildung zur Folge hat. Diese Elektroden passen für jede Schaltungsweise des elektrischen Schmelzofens.

Fig. 178.

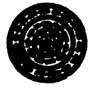
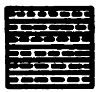


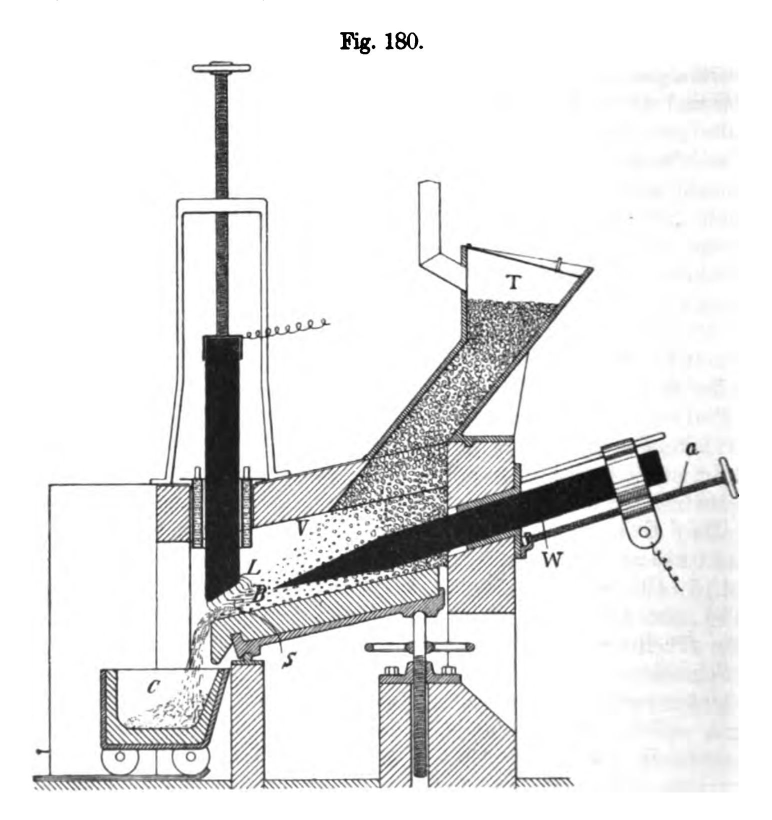
Fig. 179.



Der Ofen zur Herstellung von Calciumcarbid u. dgl. der Actiengesellschaft für Trebertrocknung (D. R. P. Nr. 115742) besteht aus dem Vorwärmeraum *V* (Fig. 180 und 181 S. 438 und 439) und dem eigentlichen Schmelzraum *S*. In dem oberen Theile ist der Beschickungstrichter *T* angeordnet, durch den das Schmelzgut derart nach der Schmelzzone hin gleitet, dass die Beschickungsschicht nach dem Lichtbogen hin im Querschnitt abnimmt. Von den beiden Kohlenelektroden *L* und *W* kann die Elektrode *W* zwecks Erhöhung des elektrischen Widerstandes zugespitzt sein. Das geschmolzene Gut fliesst in den Wagen *C* oder in eine Form ab. Beim Inbetriebsetzen des Ofens wird die später als Erhitzungswiderstand dienende Kohlenelektrode *W* dem Ende der Elektrode *L* so weit genähert, dass ein Lichtbogen entsteht. Während dann die Elektrode *W* zurückgezogen wird, soll sich bei leitfähiger oder in der Hitze leitfähig werdender Beschickung der zwischen *W* und *L* liegende Theil der Beschickung *B* an seinem äussersten Ende als Gegenpol von *L* in den Stromkreis einschalten. Da aber sowohl die langangespitzte Elektrode *W* wie auch die Beschickung *B*, soweit sie an sich leitfähig ist oder durch die Erwärmung leitfähig geworden ist, in ihren Querschnitten nach dem Lichtbogen hin stetig abnehmen, wächst der Widerstand nach dieser Richtung hin und mit ihm die Temperatur des Schmelzgutes, so dass in der Nähe des Lichtbogens eine nur noch geringe Temperaturerhöhung nothwendig ist, um die Masse zu schmelzen. — Handelt es sich um einen Stoff, der nicht schmelzbar ist, z. B. um Holzkohle, welche in Graphit verwandelt werden soll, so wird das Vorrücken nach

dem Lichtbogen hin bei hinreichend schräg gestelltem Herde zweckmässig dadurch bewirkt, dass der Kohlenstab *W* durch eine Kurbel *G*

Fig. 180.



oder ein Excenter eine langsame Vorwärts- oder Rückwärtsbewegung erhält.

Schaltungsweise elektrischer Oefen. Nach Angabe der Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Cp. (D. R. P. Nr. 109 425) macht die wachsende Bedeutung der elektrischen Oefen in industriellen Betrieben, besonders in der Carbidfabrikation, die Verwendung möglichst grosser Oefen, in denen mit Flammenbögen von mehreren Tausend Ampère gearbeitet wird, erwünscht. Eine nicht unerhebliche Schwierigkeit bilden hierbei jedoch die Stromzuführungen, welche bei einer grösseren Anzahl parallel geschalteter Oefen ganz bedeutende Grössenverhältnisse annehmen. Eine Serienschaltung von mehreren Oefen ist aber nicht gut ausführbar wegen der Abhängigkeit der hinter einander geschalteten Oefen von einander, da bei den zeitweise unvermeidlichen Unregelmässigkeiten des Betriebes ein Abreissen des Lichtbogens in einem der Oefen auch das Verlöschen der anderen Oefen

nach sich ziehen würde. Tritt andererseits bei parallel geschalteten Oefen ein Kurzschluss in einem der Oefen ein, so kann dadurch sowohl der Spannungsverminderung wegen ebenfalls ein Verlöschen der anderen Oefen eintreten, als auch der plötzlich starken Ueberlastung halber eine Beschädigung der Stromerzeuger und Apparate erfolgen. Durch Verwendung mehrphasiger Wechselströme in der nachstehend beschriebenen Schaltungsweise sollen diese Uebelstände vermieden oder doch wenigstens auf ein solches Maass herabgedrückt werden, dass sie einen störenden Einfluss auf den Gang des Betriebes nicht mehr ausüben können. Eine der Phasenzahl des zur Verwendung gelangenden Stromes entsprechende Anzahl elektrischer Oefen, in denen die eine Elektrode *a* (Fig. 182), welche

Fig. 181.

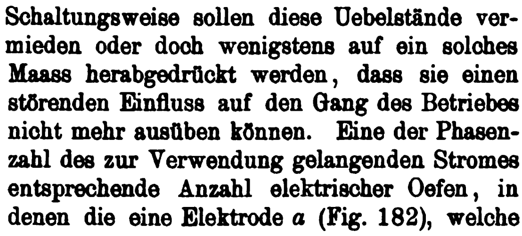
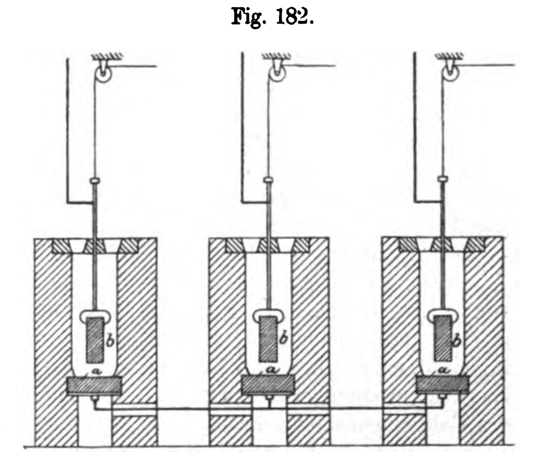


Fig. 182.



als Platte oder kastenförmiges Gefäss ausgebildet ist, feststeht, während die andere Elektrode *b*, aus einem System von Kohlenblöcken bestehend, über der Platte in verticaler Richtung beweglich angeordnet ist, werden derartig geschaltet, dass die beweglichen Elektroden *b* mit je einer der von der Stromquelle kommenden Leitungen verbunden werden, während die Elektroden *a* sämmtlicher Oefen mit einander leitend verbunden oder an Erde gelegt werden. In Fig. 182 ist diese Schaltungsweise schematisch für dreiphasigen Wechselstrom und drei elektrische Oefen dargestellt. Die Vortheile der beschriebenen Schaltungsweise sollen in Folgendem liegen. Einmal gewinnt die dem Mehrphasenstrom zukommende bessere Ausnutzung der Zuleitungen, welche bei dieser Schaltung im Gegensatz zur Einzelschaltung der Oefen noch vermehrt wird, durch die Möglichkeit der Anwendung höherer Spannungen, gerade für die starken, bei elektrischen Oefen in Betracht kommenden Ströme

erhöhte Bedeutung, dann aber besteht für den praktischen Betrieb ein weiterer Vortheil darin, dass sämmtliche von der Stromquelle kommenden Leitungen ihren Anschluss an die oberen Elektroden erhalten und so jederzeit leicht zugänglich bleiben. Die unteren Elektrodenplatten dagegen brauchen nicht nur keinerlei Isolirung, sondern werden sogar zweckmässig mit der Erde leitend verbunden. Entsteht nun bei dieser Anordnung in einem Ofen ein plötzlicher Kurzschluss, so verursacht derselbe zwar ein Steigen der Stromstärke in diesem Ofen, hat aber keine bedeutende Störung der anderen Oefen zur Folge; ebenso wenig kann aber auch eine Beschädigung des Stromerzeugers hierdurch entstehen, da ja nicht die ganze Platte kurz geschlossen wird. Desgleichen verursacht ein zeitweiliges Abreissen des Lichtbogens in einem Ofen nur ein geringes Sinken der Spannung in den anderen Oefen, das aber noch kein Verlöschen derselben nach sich zieht.

Verfahren der Herstellung von Calciumcarbid von H. Nicolai (D. R. P. Nr. 108 074) ist dadurch gekennzeichnet, dass das umzuwandelnde Kohle- und Kalkgemenge in einer geeigneten Transportvorrichtung aus feuerbeständigem, die Elektricität gut leitendem Material, welche mit dem einen Pol der Elektricitätsquelle verbunden ist, in einer genügend dünnen, gleichmässigen Schicht ausgebreitet, zusammengepresst und so in einer bestimmten, nicht zu überschreitenden Stärke verhältnissmässig schnell an der mit dem anderen Pol der Elektricitätsquelle verbundenen frei liegenden Elektrode vorbeigeführt wird. — Der Apparat wurde bereits J. 1898, 252 beschrieben [1]).

Das Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid von J. Leede (D. R. P. Nr. 113 674) beruht darauf, dass man die Kohle in eine ganz besonders fein vertheilte Form und eine ganz besonders innige Mischung mit dem Kalk bringt und gleichzeitig ein gutleitendes Zwischenproduct vorher herstellt, bevor man zur eigentlichen Darstellung des Calciumcarbides schreitet. — Bisher wurde das Calciumcarbid fast ausnahmslos aus einem Gemisch gepulverter Kohle und Kalk im elektrischen Ofen hergestellt. Man hat auch bereits ein Gemisch mit Kohlenwasserstoffen brikettirt, und auch Gemische von Kalk und Kohlenwasserstoffen allein hergestellt, welche man durch Trocknen in feste Formen brachte. Diesen letzten beiden Mischungen haftet der Uebelstand an, dass das Product schlechtleitend ist und man dadurch Stromverluste und ausserdem, da erfahrungsgemäss derartige nichtleitende Producte schlecht durchbrennen, mangelhafte Ausbeute und minderwerthiges Carbid erhält. Nach vorliegendem Verfahren wird ein Gemisch von Kalk und schweren Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Pech, Bitumen, Asphalt oder dgl., welche bei einer mässigen Temperatur schmelzen, hergestellt und in einer Retorte verkokt. Man erhält so ein Product, welches hart und in der Structur dem Koks äusserst ähnlich ist. Dasselbe hat fast die Leitfähigkeit der

---

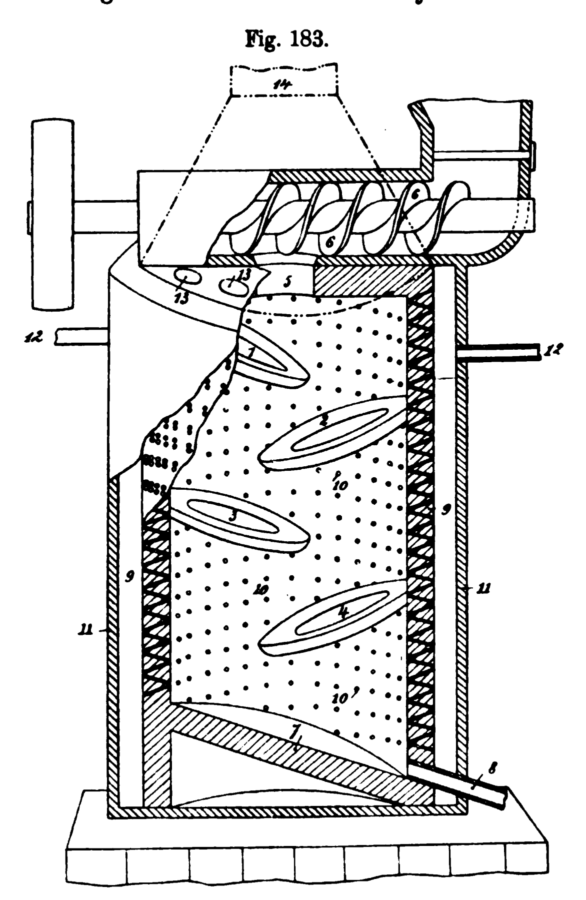
1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 4. Aufl. (Leipzig 1900) S. 676.

reinen Kohle. Wird dieses Zwischenproduct nunmehr auf hohe Temperatur gebracht, z. B. in dem elektrischen Bogen, so wird die Verbindung von Kalk und Kohle herbeigeführt, und das Product ist krystallisirtes Calciumcarbid, frei von Verunreinigungen, wie sie bei der Herstellung von Calciumcarbid nach dem alten Verfahren unvermeidlich aus der Kohle bez. dem Koks mit herübergenommen werden. — Die Erfahrung hat (angeblich) gezeigt, dass die Ueberführung des Zwischenproductes in Calciumcarbid eine wesentlich geringere Temperatur beansprucht, wie solche beim gewöhnlichen Calciumcarbidprocesse nothwendig ist. — Bezüglich der praktischen Durchführung des Verfahrens ist zu bemerken, dass am besten gebrannter Kalk in Pulverform genommen und mit Kohletheerpech in etwa gleichen Theilen gemischt wird. Das Gemenge wird sodann in gewöhnlichen Retortenöfen erhitzt. Hierbei destilliren die flüchtigen Bestandtheile ab, und die Mischung wird verkokt. Die Dauer der Behandlung in der Retorte schwankt zwischen 15 bis 30 Minuten, je nach den Arbeitsbedingungen. Das Product der Retortenverkokung wird am besten in Pulverform im elektrischen Ofen oder auch in anderer Weise hoch erhitzt und verwandelt sich in das Endproduct: krystallisirtes Calciumcarbid. Die Mischung des Kalkes mit Pech geschieht am besten in der Weise, dass man letzteres zum Schmelzen bringt, und sodann den Kalk einträgt. Unter dauernder Erwärmung des Gefässes und durch Rühren wird die Mischung vervollständigt.

Das Verfahren zur Herstellung von mangancarbidhaltigem Calciumcarbid von P. H. Macé (D. R. P. Nr. 112 988) besteht in einem durch die Verbrennung eines Gemisches von Acetylen und Wasserstoff (z. B. erhalten vermittels der Zersetzung von mangancarbidhaltigem Calciumcarbid durch Wasser) beheizten Ofen von solcher Einrichtung, dass die Materialschmelze sich in cascadenartig gebrochenem Fall durch eine grosse Anzahl über einander geschichteter Stichflammenzonen bewegt. Als Ausgangsmaterial dient ein Gemisch aus frisch gebranntem Kalk mit Mangansuperoxyd, welchem am zweckmässigsten Baryumcarbonat und neutrales Natriumcarbonat als Flussmittel zugeschlagen werden; auch empfiehlt es sich zur Förderung der Reduction, dem Schacht Kohlensäure von aussen zuzuführen. Der Ofen ist für fortlaufenden Betrieb eingerichtet. Er besteht aus einem cylindrischen Schacht *9* (Fig. 183 S. 442), dessen Durchmesser im Vergleich zu seiner Höhe nur klein ist. Von der Innenwand springen kreuzweise zu einander versetzte, dabei nach unten geneigte und etwa $^3/_4$ ellipsoidisch vertiefte tiegelartige Fangflächen *1*, *2*, *3*, *4* .... für das einfallende Gemisch bez. die sich bildende Schmelze vor, so dass die Bewegung durch den Schacht in bekannter Weise mit Verzögerung cascadenartig sich vollzieht. Das Aufgeben des pulverig zerkleinerten Gemisches erfolgt durch eine Oeffnung *5* der Schachtdecke vermittels Einfüllschnecke *6*. Die Schachtsohle *7* ist unter etwa 30° geneigt gegen ein dem Abfluss der Carbidschmelze dienendes Rohr *8*, welches mit etwa 4 cm Durchmesser aus Kohle gepresst ist und unter dem Neigungswinkel der Sohle nach aussen

führt. Da die Reaction eine Wärmezufuhr von sehr hoher Temperatur erfordert, so wird die Beheizung des Ofens bewirkt vermittels der Verbrennung eines Gemisches von Acetylen und Wasserstoff, wie man es z. B. erhält durch Zersetzung von mangancarbidhaltigem Calciumcarbid mittels Wassers, und zwar derart, dass der Schacht von einer grossen Anzahl über einander angeordneter Zonen von Stichflammen erfüllt wird. Nur durch die Zumischung von Wasserstoff wird das Acetylen, das einzige Gas, welches durch seine Verbrennung die erforderliche Temperatur zu erzeugen vermag, tauglich zur Ausführung der gekennzeichneten Beheizung, indem die Wasserstoffzugabe seine Verbrennung russlos gestaltet, so dass die Oeffnungen, aus denen es herausbrennt, gegen Verstopfung gesichert bleiben. Der Schacht *9* ist auf seiner ganzen Höhe von sehr feinen Oeffnungen *10* zweckmässig in der durch die Figur 183 veranschaulichten Weise durchbohrt und mit Zwischenraum von einem geschlossenen Metallmantel *11* umgeben, in welchen das mit Wasserstoff gemischte Acetylen (oben bei *12*) eingepresst wird. Indem das Gemisch durch die Oeffnungen *10* in den Schacht einströmt, bilden sich in diesem über einander geschichtete Stichflammenzonen. Die Verbrennungsgase entweichen durch die Oeffnungen *13* der Schachtdecke in die Esse *14*. — Damit der Ofen der hohen Temperatur gut widerstehen kann, wird er aus reiner, vermittels Holzformen stark gepresster Magnesia hergestellt. Man verfährt in der Art, dass man die durch Brennen von Magnesium-

Fig. 183.



hydrocarbonat erhaltene und gepulverte Magnesia mit Ammoniumcarbonat mischt, wäscht, nochmals brennt und zum Formen mit etwas Wasser anmacht. Da der Ofen gegen Wärmeverlust geschützt ist, so ist die mittlere Temperatur gleich derjenigen der centralen Region der Acetylenflamme, d. h. höher als 3000°. — Das durch die Schnecke *6* eingeschüttete Gemisch findet sich sogleich einer Temperatur von 3000° ausgesetzt. Zuerst schmilzt das Natriumcarbonat und wirkt als Fluss bezüglich des Baryumcarbonats, worauf beide als Fluss bezüglich des Mangansuperoxydes wirksam werden; die Masse wird nach und nach dünnflüssiger und bewegt sich langsam nach unten, indem sie von Tiegel zu Tiegel fällt. Während dieser fortschreitenden Verflüssigung wirkt die durch die Hitze aus den Carbonaten abgespaltete Kohlensäure im Verein mit einem z. B. durch die Einfüllöffnung *5* eingeführten Kohlensäurestrom in Folge Reduction zu Kohlenoxyd (durch hohe Temperatur und die anwesende Kohle) energisch reducirend auf die Oxyde, deren Metalle mit Kohlenstoff zu Carbiden zusammentreten; die entstandene Carbidschmelze, Calciumcarbid durchsetzt mit Mangancarbid und wenig Baryumcarbid, fliesst unten durch das Rohr *8* ab. Der aus der Kohlensäure frei werdende Sauerstoff wird in der Verbrennung des Acetylens aufgebraucht; die im Uebrigen hierzu erforderliche Luft wird zugleich mit dem Acetylen durch *12* eingeblasen. (Die Herstellung von Carbid mit Acetylen ist doch sonderbar. F.)

Die Verwendung von Hochofengasen zur Herstellung von Calciumcarbid empfiehlt F. Liebetanz (Stahleisen 1900, 256). Kostet eine Gichtgaspferdestärke 80 Mk., so ergibt sich für 1000 k Carbid folgende Kostenrechnung: Die Ausbeute an Carbid muss in einem gut construirten Ofen bei störungslosem Betrieb mindestens 5 k für 1 Kilowatt in 24 Stunden oder 1000 k für die Pf. und 1 Jahr betragen. Auf der Grundlage eines Preises von 20 Mk. für 1000 k Koks (Düsseldorfer Börsenpreis), 20 Mk. für 1000 k Kalk, 32 Mk. für 100 k Elektrodenkohlen und 3 bis 3,60 Mk. für den Mann und Arbeitsschicht, werden die Herstellungskosten von 1000 k Carbid einschliesslich Hilfsmaterialien, Aufsicht, Zerkleinerung, Packerei und Reparaturen auf 80 Mk. zu stehen kommen, wozu die Kraftkosten mit 80 Mk. zu rechnen sind, so dass 1000 k Carbid, mittels Hochofengasbetrieb erzeugt, 160 Mk. kosten würden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Hüttenwerke Koks zu einem geringeren Preise, als oben angenommen, erhalten werden. Der gegenwärtige Verkaufspreis für 1000 k Carbid beträgt 250 bis 280 Mk. — Nach Münzel (das. S. 442) kostet bei Hochofengasbetrieb die Pferdestärke nur 45 Mk.

Für Carbidöfen empfiehlt B. Carlson (Z. Elektr. 1899/00, 324) die Kalk-Kohlenmischung grobkörnig zu nehmen. Das feine Material und die innige Mischung wären von dem Gesichtspunkte der chemischen Reaction nothwendig, wenn: 1. die Bildungstemperatur des Carbids im elektrischen Ofen kaum zu erreichen wäre, 2. gleichzeitig keines der Rohmaterialien, Kalk und Kohle, bei der Ofentemperatur flüssig wäre,

so dass also die Reaction zwischen festen oder vielleicht halbflüssigen Körpern von statten ginge, 3. kein flüssiges Product entsände, in welchem die Rohmaterialien, Kalk und Kohle, löslich wären. — In diesem Falle wäre es ja vortheilhaft, wenn die Rohstoffe so fein gemahlen und so innig gemischt, wie überhaupt möglich, in die Reactionszone gelangen würden. Aber diese angeführten Bedingungen treffen bei der Carbiddarstellung im elektrischen Ofen nicht zu, und ein Grund, Kalk und Kohle fein zu pulvern, liegt also nicht vor. Die Bildungstemperatur des Carbids liegt nämlich weit unter der Temperatur des elektrischen Ofens, und Kalk schmilzt weit unter der im Ofen herrschenden Temperatur. Das Product der Reaction, Calciumcarbid, besitzt Lösungsvermögen für Kalk und Kohle. — Der Carbidbildungsprocess dürfte also folgendermaassen vor sich gehen: Der Kalk schmilzt zuerst, was ziemlich leicht von statten geht, und in diesem Bade von flüssigem Kalk löst sich die Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd und Calciumcarbid auf. Wenn sich die Reaction so vollzieht, muss es ziemlich gleichgültig sein, ob die Rohstoffe von Anfang an staubfein vermahlen waren, oder ob dieselben in nur gekörntem Zustande in den Ofen hineinkommen. Dagegen bietet die Verwendung von grobem Material grosse Vortheile, abgesehen davon, dass die Zerkleinerungsanlage für die Rohmischung billiger wird. Durch das staubförmige Material kann das entwickelte Kohlenoxyd nicht unbehindert abziehen, sondern es bildet sich rings um den Lichtbogen ein Hohlraum. Die Wände desselben werden von der vom Lichtbogen ausgestrahlten Wärme rasch auf eine hohe Temperatur gebracht, die feinen Kalktheilchen schmelzen, so dass sie mit der Kohle theilweise unter Carbidbildung zu einer Glasur zusammensintern, eine Brücke zwischen den beiden Elektroden bildend. Die so gebildete zähe Haut hat eine gewisse Festigkeit, und da immer neue Mengen Kohlenoxyd als Reactionsproduct gebildet werden, steigt schnell der Gasdruck. Die Haut dehnt sich vielleicht etwas aus, aber ein Augenblick kommt früher oder später, da dieselbe den erhöhten Druck nicht mehr aushalten kann oder auf die eine oder andere Weise eine mechanische Beschädigung derselben, hervorgerufen durch eine Bewegung der Elektrode, eintritt. Ein explosionsähnlicher Ausbruch erfolgt, und die Gase bilden sich Kanäle im Material, durch welche sie, eine Menge feinen Staubes mit sich führend, abziehen können. Andere Explosionen (von Kohlenoxyd-Luftmischung) haben gewöhnlich ihren Grund in Undichtigkeit des Ofens, oft von fehlerhafter Construction desselben herrührend, und sind leicht zu vermeiden. Obige Kanäle bleiben nun eine gewisse Zeit bestehen und, da die Wände derselben aus sehr schlecht wärmeleitendem Material bestehen, nehmen dieselben die Temperatur des Kohlenoxyds schnell an, und die Gase gehen beinahe mit Lichtbogentemperatur aus dem Ofen ab. Es geht also auf diese Weise eine grosse Wärmemenge verloren. Die Rohstoffe, welche nicht in der Nähe der Kanäle liegen, werden natürlich auch nicht von den abziehenden Gasen vorgewärmt. Man hat nun gesagt, dass die Temperatur

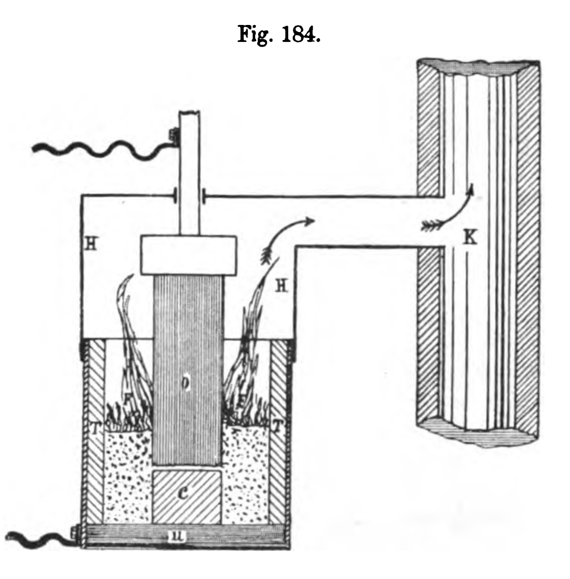
des Kohlenoxyds bedeutend niedriger sein müsse als die Lichtbogentemperatur, da das gasförmige Kohlenoxyd aus dem festen Kalksauerstoff und der festen Kohle entsteht, und also eine gewisse Wärmemenge zur Vergasung desselben verbraucht wird. Dies wäre aber nur unter der Bedingung zutreffend, wenn das Gas im Augenblick seiner Entstehung dem Lichtbogen entzogen würde. Da aber die Gase eine geraume Zeit im Wirkungskreis des Lichtbogens bleiben, nehmen dieselben eine der Lichtbogenhitze ziemlich nahe liegende Temperatur an. Die erwähnten Kanäle haben natürlich nur eine gewisse Zeit Bestand und werden dann von dem herunter fallenden Material wieder zugestopft. Sobald dies geschehen ist, fängt die Blasenbildung rings um den Lichtbogen wieder an, und das beschriebene Spiel beginnt von Neuem. — Sobald einer der erwähnten explosionsähnlichen Ausbrüche stattgefunden hat, fällt eine Menge verhältnissmässig kaltes Material in den Lichtbogen. Der Widerstand des Bogens wird in Folge dessen plötzlich verändert, und ein heftiger Stromstoss erfolgt. Dies ist der Grund dafür, dass die Stromstärke in den meisten Carbidfabriken so grosse Schwankungen aufweist. Für die Generatoren werden die Schwankungen mit der Zeit sehr schädlich, und müssen dieselben also so weit wie möglich vermieden werden. Man kann die schädliche Einwirkung der Schwankung der Stromstärke durch Wahl grösserer Generatoren zum grössten Theil ausgleichen, dies führt aber zu einer Erhöhung des Anlagekapitals für die Kraftstation, was man selbstverständlich so weit wie möglich vermeiden will. Man sucht daher in gewissen Fabriken, die mit einer feinen Kalk-Kohlemischung arbeiten, den schädlichen Einfluss dieser sog. Brückenbildung dadurch zu umgehen, dass man mit Holzstäben die Blase durchstochert, um dadurch eine gleichmässige Zuführung des Materials zu bewirken; dies kann aber nur gewisse Unannehmlichkeiten vermeiden und ist ausserdem eine sehr unangenehme Arbeit. — Die Brückenbildung und die damit verbundenen Unzuträglichkeiten werden beinahe vollständig vermieden, wenn man das Rohmaterial nicht in staubförmigem Zustande, sondern in haselnussgrossen Stücken dem Ofen zuführt. Die explosionsähnlichen Ausbrüche finden nicht mehr statt, und es wird also auch die Stromstärke gleichmässig. Das Gas kann unbehindert durch die einzelnen Kalk- und Kohlestücke entweichen und verbreitet sich durch die ganze Masse. Es geht also mit geringer Geschwindigkeit durch die Mischung, stösst gegen die einzelnen Stücke und gibt unterwegs seine Wärme zum grössten Theile ab, so dass es den Ofen bei einer Temperatur von höchstens 1000 bis 1100° (wie Messungen ergeben haben) verlässt. Da es aus dem Lichtbogen und dem geschmolzenen Carbid, wie allgemein angenommen wird, bei etwa 3000 bis 4000° austritt, hat es also eine beträchtliche Wärmemenge an das Rohmaterial abgegeben. Durch diese Vorwärmung erreicht man auch, dass die Materialien vollständig wasser- und kohlensäurefrei in die Carbidbildungszone eintreten. Da sowohl Wasser als Kohlensäure die Ausbeute bedeutend herabsetzten, weil dieselbe also durch Austreiben

dieser Verunreinigungen etwas erhöht. — Durch Verwendung des groben Materials vermindert man gleichzeitig die unangenehme Staubbildung und alle damit verbundenen Unzuträglichkeiten. Bei Verwerthung von feiner Kalk-Kohlemischung wird dieselbe während der Schmelzung entmischt. Die leichteren Kohletheilchen werden von den Gasen eher weggeführt, als das Kalkmehl. Man muss also mehr von der Kohle der Mischung zufügen, als man in der Schmelzzone zu haben braucht, und ist doch niemals sicher, dass man das richtige Mischungsverhältniss getroffen hat. Die mit den Gasen abziehenden Kohletheilchen verbrennen in der Luft, und der Kohlenverbrauch wird dadurch bedeutend erhöht. Wenn man feine Mischung beim unterbrochenen Betriebe verwendet, sind die aus dem Ofen kommenden Rückstände so entmischt, dass man dieselben nicht ohne vorübergehendes gründliches Durchmischen, Analysiren und wieder Hinzufügen der fehlenden Kohle verwenden kann. Man hat diese Unannehmlichkeiten durch Brikettirung der feinen Mischung zu umgehen versucht, und, wie es scheint, ist es Landin & Rudolphs gelungen, einen verwendbaren Ofen dafür zu bauen; man kann aber dasselbe Resultat einfach durch Anwendung groben Materials erreichen. Ein Entmischen des Materials findet nicht statt, und man braucht nicht mehr Kohle zuzufügen, als für die Carbidbildung nöthig ist. Die Rückstände können, wie sie sind, ohne Weiteres wieder verschmolzen werden. Da man keinen Materialverlust durch den Staub erleidet, ist der Materialverbrauch der kleinst mögliche. Da alles Abfallmaterial dem Ofen wieder zugeführt und zu Carbid verschmolzen wird, hat man nicht viel mehr Material zu verwenden, als aus der Reactionsgleichung $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ zu berechnen ist. Diese Gleichung gibt einen theoretischen Materialverbrauch von 1440 k für 1 t hergestelltes Carbid. In der Versuchsfabrik der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. hat man einen thatsächlichen Materialverbrauch von 1590 k feststellen können. Wenn man also davon ausgeht, dass man für 1000 k Carbid etwa 1700 k Material (1000 k Kalk und 700 k Kohle), bei Verwendung von grobem Material, verbrauchen wird, hält man sich jedenfalls auf der sicheren Seite. In Carbidfabriken, in denen mit feinem Material gearbeitet wird, ist der Materialverbrauch erheblich höher, man verbraucht sogar bis 3000 k und mehr Material für 1 t Carbid. — Dass man im Allgemeinen nicht grobes Material, ungeachtet der grossen Vortheile desselben, verwendet, hängt wohl grösstentheils davon ab, dass man dasselbe nicht ohne Weiteres so, wie das feine, behandeln darf, sondern es müssen bei Verwendung desselben verschiedene Punkte beobachtet werden, die zwar sehr einfach und von geringer Bedeutung erscheinen, aber doch für das Gelingen des Schmelzprocesses von grösster Bedeutung sind. Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt dürfte das erste praktisch verwendbare Schmelzverfahren für Calciumcarbid, bei welchem grobkörniges Rohmaterial zur Verwendung kommt, ausgearbeitet haben. Schon 1897 stellte J. Pfleger damit Versuche an und es gelang ihm, die Be-

dingungen ausfindig zu machen, unter welchen das grobkörnige Material sich verschmelzen lässt.

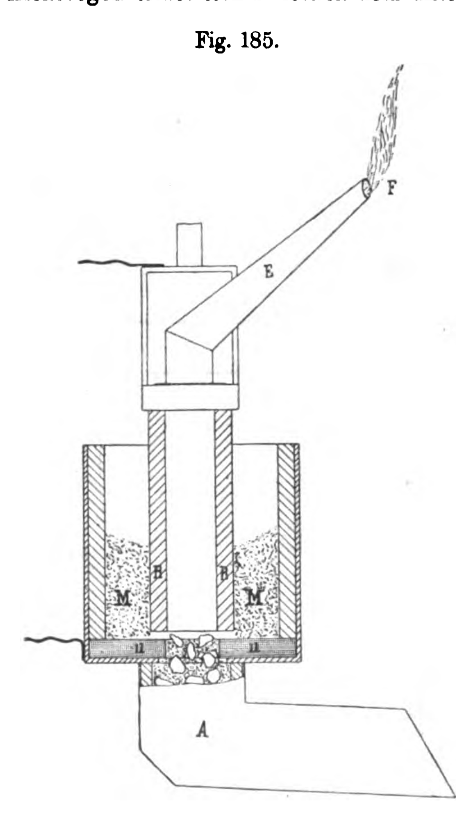
Betrieb von Carbidöfen. O. Frölich (Z. Elektr. 7, 1) wendet sich gegen die bezüglichen Angaben von B. Carlson über unterbrochenen und ununterbrochenen Betrieb. Bei den Oefen der Gold- und Silberscheideanstalt (Fig. 184) ist über den Tiegel eine eiserne Haube *h* gestülpt, an welche sich ein in den Kamin führendes Abzugsrohr schliesst, so dass die sich bildenden Flammen nicht, wie bei dem obigen Ofen, ins Freie, sondern in den Kamin abströmen. Bei diesen Oefen wird das sich bildende Carbid im Tiegel belassen und auf dem Tiegelboden, im Verlauf von gewöhnlich 3 bis 4 Stunden, ein Carbidblock *C* aufgebaut, wobei das sich bildende Kohlenoxyd sich im Innern oder an der Oberfläche der Materialschicht entzündet und die Flammen *F* bildet. Nach Abstellung des Stromes lässt man entweder den ganzen Ofen, Kohlenstange mit Tiegel, oder, nachdem die Kohlenstange herausgezogen ist, den Tiegel mit Material abkühlen und nimmt alsdann den Carbidblock heraus. — Von den continuirlichen Oefen ist zunächst der in mehreren schweizerischen Anlagen arbeitende continuirliche Ofen mit seitlichem Abstich zu erwähnen. Derselbe ist ein W. Siemens'scher Ofen (wie Fig. 184 ohne Haube) von möglichst grossen Dimensionen (bis 500 Pf.), bei welchem, wie bei einem Giessereiofen, in der Tiegelwand eine seitliche Oeffnung angebracht ist. Während des Betriebs setzt sich vor diese Oeffnung eine dicke Kruste von festem Carbid an, während in der Mitte des Tiegels eine grössere Menge flüssigen Carbids sich sammelt. In längeren Zwischenräumen wird diese Kruste mit Gewalt durchstossen, so dass ein grosser Theil des flüssigen Carbids aus dem Loche herausströmt und aussen erstarrt. Dann wird das Abstichloch verstopft und der Betrieb fortgesetzt. — Ein anderer continuirlicher, in Amerika arbeitender Ofen ist derjenige von Horry (J. 1898, 248). — Ein weiterer ununterbrochen, in Deutschland arbeitender Ofen ist der-

Fig. 184.



jenige von Siemens & Halske, D. R. P. Nr. 102 241 und Nr. 106 049 (Fig. 185), dessen Merkmale in dem die obere Elektrode bildenden Kohlenrohr *R* und dem knieförmigen Abstichrohr *A* bestehen. Der Lichtbogen bildet sich zwischen dem unteren Ende des Kohlenrohres und dem aus Kohle bestehenden Tiegelboden *U*. Die Materialschicht *M* dichtet die Lichtbogenzone gegen die äussere Luft ab und veranlasst das sich bildende Kohlenoxyd, durch das Kohlenrohr *R* und das anschliessende Eisenrohr *E* in unverbranntem Zustand abzuziehen und als Flamme *F* vor dem Mundstück zu verbrennen. Das gebildete Carbid fliesst in das Knie des Abstichrohres, wo sich grosse Klumpen festen Carbids bilden, welche alsdann allmählich durch den horizontalen Theil des Abstichrohres nach dessen Oeffnung gezogen und dort in abgekühltem Zustande entfernt werden. (Vgl. J. 1899, 254.) Es wird also auch hier das Carbid ununterbrochen abgeführt; das herausgenommene Carbid ist ganz fest, in der Regel dunkelroth glühend; durch Verlängerung des Abstichrohres kann die Abkühlung jedoch beliebig weit getrieben werden. — Lässt man bei diesem Ofen das Abstichrohr weg und schliesst die Tiegelöffnung, so kann man in discontinuirlichem Betrieb Carbidblöcke bilden, hat aber den Vortheil, dass die Blöcke und deren Bildungszeit viel grösser werden als bei anderen discontinuirlichen Oefen, und keine Flammen im Tiegel entstehen. Ueber die praktische Leistungsfähigkeit der Oefen ist zu bemerken, dass dieselbe nicht nur von den Vorzügen und Mängeln des Systems, sondern auch von der Höhe der Durchbildung der Construction abhängt. Beide Umstände können einander dermaassen entgegenwirken, dass ein irreführendes Resultat entsteht; so kann namentlich ein an sich gutes System bei mangelhafter Ausführung ein unbrauchbares, ein an sich mangelhaftes System bei guter Durchführung ein ganz brauchbares Resultat ergeben, es ist also bei der Beurtheilung Vorsicht geboten. Will

Fig. 185.

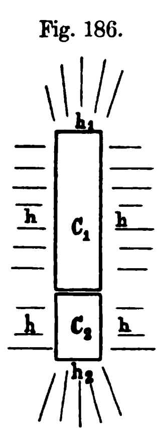


man aber trotzdem eine vorläufige Vergleichung der Systeme anstellen, so darf man nicht Eigenthümlichkeiten des Systems mit solchen der Durchführung verwechseln und muss die Systeme so vergleichen, wie sie durchgeführt werden könnten. — Bei den discontinuirlichen Oefen ist einleuchtend, dass wesentliche principielle Unterschiede nicht vorhanden sind; dennoch können die Durchführung und das praktische Resultat recht verschieden sein. Dagegen sind die beschriebenen continuirlichen Oefen principiell wesentlich verschieden und erschweren deshalb die Fällung eines summarischen Urtheils darüber, ob continuirliche oder discontinüirliche Oefen besser seien. — Nach Carlson verlässt das Carbid den continuirlichen Ofen im flüssigen Zustand bei etwa 3500°, bei dem Frankfurter Ofen dagegen nur bei etwa 1500°. Diese Annahme, betr. die continuirlichen Oefen, ist nach Frölich unrichtig; für den ersten der erwähnten continuirlichen Oefen trifft dieselbe zu, bei den anderen Oefen jedoch keineswegs. Es kann sowohl bei dem Horry'schen Ofen, als demjenigen von Siemens & Halske die Temperatur des aus dem Ofen abgestochenen Carbids beliebig niedrig gewählt werden; die Abkühlung erfolgt beliebig lange, und der grösste Theil der bei der Abkühlung abgegebenen Wärme bleibt dem Ofen erhalten, während dieselbe bei den discontinuirlichen Oefen grösstentheils verloren geht. Bei den besseren continuirlichen Oefen bleibt das Carbid während des wichtigsten Theils der Abkühlung im Ofen und gibt seine Wärme grösstentheils an die Lichtbogenzone, also an das frisch sich bildende Carbid ab. Bei den discontinuirlichen Oefen wird nach Abstellen des Stromes entweder der ganze Ofen, Kohlenstange mit Tiegel, oder der Tiegel nach seiner Entfernung aus dem Ofen, der Abkühlung überlassen; der nachfolgenden Schmelzung kommt also höchstens die Wärme der Kohlenstange, nie diejenige des heissen Tiegels und des Carbidblocks zu gute. Bei dem erwähnten schweizerischen continuirlichen Ofen mit flüssigem Abstich endlich geht die ganze, in dem austretenden flüssigen Carbid enthaltene Wärme für die nachfolgende Schmelzung verloren, während die Wärme des Tiegels und der Kohlenstange derselben erhalten bleibt. In Bezug auf Wärmeökonomie stehen also die discontinuirlichen Oefen den besseren continuirlichen Oefen nach, und zwar liegt dieser Mangel im System. — In allen Oefen wird krystallinisches Carbid erhalten, das Carbid wurde also geschmolzen; es fragt sich nur, wie hoch über den Schmelzpunkt das Carbid in den verschiedenen Oefen erhitzt wird. Verloren geht dem Ofen die Schmelzwärme und die über den Schmelzpunkt hinaus aufgewendete Wärme, der Ueberschuss, nur bei jenem schweizerischen continuirlichen Ofen, ist also dort ganz in Rechnung zu stellen. Bei den discontinuirlichen Oefen ist bei Abstellung des Stromes der gebildete Carbidblock theils flüssig, theils fest; es kommt also dem Ofen oder der nachfolgenden Schmelzung nur ein Theil der Schmelzwärme und des Ueberschusses zu gute, es ist also nur ein Theil dieser Wärmemengen in Rechnung zu stellen. Bei den besseren continuirlichen Oefen dagegen sind diese Wärmemengen gar nicht in Rechnung zu stellen, weil kein

flüssiges Carbid den Ofen verlässt. Wenn jedoch das Carbid weit über den Schmelzpunkt erhitzt wird, so kann unter dem Einfluss des Kohlenoxydes eine Rückbildung von Carbid eintreten. Bloss wegen des Abstichs ist es nicht nöthig, das Carbid leichter flüssig zu machen als beim Blockbetrieb; denn für den ersteren kommt es mehr darauf an, die Abstichöffnung genügend heiss zu halten. Wenn aber die Temperatur des Lichtbogens beim Abstich höher ist, als beim Blockbetrieb, so müsste dieser Unterschied sich aus den Temperaturen der Tiegelwand ergeben, wenn man bei derselben elektrischen Energie, mit denselben Elektroden und demselben Tiegel einmal discontinuirlich, mit Blockbildung, das andere Mal continuirlich, mit Abstich, arbeitet. Solche vergleichende Versuche sind bei Siemens & Halske mehrfach angestellt worden an einem Ofen mit Kohlenrohr und einer elektrischen Energie von etwa 150 Kilowatt. Bei diesen Versuchen wurde derselbe Tiegel benutzt. Bei continuirlichem Betriebe befand sich im Tiegelboden eine dem Hohlraum des Kohlenrohrs entsprechende Oeffnung, darunter das beschriebene Abstichrohr. Bei discontinuirlichem Betriebe wurde das letztere entfernt, das Loch im Tiegelboden durch Kohle geschlossen und auf dieser der Carbidblock aufgebaut. Elektrischer Strom und elektrische Spannung waren in beiden Fällen beinahe genau dieselben. Eine Verschiedenheit der Versuchsbedingungen bestand nur in Bezug auf den Querschnitt des Kohlenrohrs, welcher bei discontinuirlichem Betriebe um 29 Proc. grösser war, als bei continuirlichem Betriebe. Das Thermometer befand sich in der Scharmottefütterung der Tiegelwand, nahe am Rande. Das Kalk-Kohle-Material war in beiden Fällen dasselbe, ebenso die Höhe der Materialschicht. Die abkühlende Fläche bestand beim discontinuirlichen Betriebe in der mit Scharmotte gefütterten eisernen Tiegelwand. Bei dem continuirlichen Betriebe kam zu der Tiegelwand noch die Oberfläche des Abstichrohres hinzu, welches ebenfalls aus mit Scharmotte gefüttertem Eisenblech besteht, so dass in diesem Falle die abkühlende Fläche um 53 Proc. grösser war. Es ergab sich aus dem Verlauf der Temperaturen und ausgestrahlten Wärmemengen, dass bei discontinuirlichem Betriebe die Temperatur der Tiegelwand bedeutend höher war als bei continuirlichem Betriebe, dass aber die ausgestrahlten Wärmemengen in beiden Fällen im Wesentlichen gleich waren. Es zeigte sich ferner, dass nach einigen Stunden das Kohlenrohr bei discontinuirlichem Betriebe bis an die eiserne Fassung hell glühte, während dasselbe bei continuirlichem Betriebe nur soweit glühte, als es mit Kalk-Kohle-Material umgeben war. — Das Wesen des elektrischen Ofens besteht darin, dass zwei Elektroden C_1, C_2 (Fig. 186) aufeinander stossen und an ihrer Berührungsstelle auf elektrischem Wege eine constante Wärmemenge stetig zugeführt wird. An der Oberfläche der Elektroden findet eine Wärmeabgabe an das umgebende Kalk-Kohle-Material statt — Frölich setzt dabei voraus, dass die Oberfläche der Elektroden eine gewisse Ausstrahlungsfähigkeit (h) besitzt. Die äusseren Enden der Elektroden geben Wärme theils durch Strahlung an die Luft, theils durch

Leitung an die Kupferleitungen, die Eisenkörper, ab; dies wird durch die Annahme wiedergegeben, dass die Endflächen der Elektroden besondere Ausstrahlungsfähigkeiten (h_1, h_2) besitzen. Die Lichtbogentemperatur ist um so höher: je kleiner die seitliche Ausstrahlung h der Elektroden ist, je kleiner die Ausstrahlungen h_1, h_2 der Elektrodenenden sind, je grösser die Längen der Elektroden sind. Die Ausstrahlung h bedeutet aber die Wärmeabgabe durch die umgebende Materialschicht und die Tiegelwand hindurch. Je dicker und höher also die Materialschicht, je dicker die Tiegelwand ist, und je weniger Oberfläche die Tiegelwand besitzt, desto höher ist die Lichtbogentemperatur. Das Abstichrohr des Ofens von Siemens & Halske ist gleichsam eine Ausbauchung des Tiegelbodens nach unten; dasselbe vergrössert also die Ausstrahlung h_1, verringert also die Lichtbogentemperatur. Der Carbidblock im discontinuirlichen Ofen bedeutet eine Verlängerung der unteren Elektrode; dessen Bildung und Wachsthum erhöht also die Lichtbogentemperatur. Daraus ergibt sich für die Lichtbogentemperatur, dass dieselbe bei dem discontinuirlichen Betriebe bedeutend höher war als bei dem continuirlichen Betriebe. Ferner ergibt sich, dass der continuirliche Abstichbetrieb noch bei einer erheblich niedrigeren Lichtbogentemperatur möglich ist, als bei den discontinuirlichen Oefen gewöhnlich angewendet wird. Die Annahme Carlson's, dass im continuirlichen Betriebe die Lichtbogentemperatur erheblich höher sein müsse als im discontinuirlichen Betriebe, ist also unrichtig. Die Rückbildung von Carbid wegen zu hoher Temperatur kann also im continuirlichen Ofen in demselben Maasse vermieden werden, wie im discontinuirlichen Ofen. — Bei den Berechnungen Carlson's betreffend die in beiden Ofensystemen für die Bildung von Carbid verbrauchte elektrische Energie ist als wichtigster Unterschied der beiden Ofensysteme angenommen, dass bei den continuirlichen Oefen das Carbid bei 3500°, bei den discontinuirlichen Oefen bei 1500° herausgenommen werde. Diese Annahme trifft bei den besseren continuirlichen Oefen nicht zu. Bei einer allgemeinen Vergleichung beider Ofensysteme muss die Austrittstemperatur als gleich angenommen werden. Ferner wird die Schmelzwärme des Carbids bei dem continuirlichen Ofen in Rechnung gestellt, bei dem discontinuirlichen Ofen nicht. Thatsächlich kommt dieselbe bei den besseren continuirlichen Oefen ebenso wenig in Rechnung, wie bei den discontinuirlichen Oefen. Bringt man diese beiden Correctionen bei den Carlson'schen Berechnungen an, so ergeben sich, abgesehen von dem geringfügigen Werthe der Erhitzung von 30 Proc. Material im discontinuirlichen Ofen, für beide Ofenarten dieselben Zahlen in allen Fällen. Berücksichtigt man jedoch ferner den Umstand, dass die Abkühlungswärme des Carbids, zwischen Austritt aus

Fig. 186.



dem Lichtbogen und Herausnahme aus dem Ofen, den besseren continuirlichen Oefen zu gute kommt, den discontinuirlichen Oefen dagegen nicht, so ergibt sich, dass die besseren continuirlichen Oefen zur Carbidbildung weniger elektrische Energie brauchen, als die discontinuirlichen Oefen. — Weitere Erwägungen ergeben, dass sich der discontinuirliche Ofen mehr nur für solche chemischen Reactionen eignet, bei welchen der zulässige Bereich der Lichtbogentemperatur ein ziemlich weiter ist, während den continuirlichen Oefen durch diesen Umstand keine Beschränkung erwächst. — Carlson bespricht auch die Nachbildung von Carbid, welche an der Oberfläche von Carbidstücken entsteht, wenn dieselben nach der Bildung sich abkühlen und dabei von Kalk-Kohle-Material umgeben sind. Wieviel diese Nachbildung in der Praxis beträgt, sucht Carlson durch die Differenz zweier theoretischer Berechnungen zu ermitteln. Er berechnet: 1. die im discontinuirlichen Ofen beim Abstellen des Stromes enthaltene Wärmemenge, 2. die nach der Abkühlung dem Ofen durch Herausnehmen des Carbids und des unverschmolzenen Materials entnommene Wärmemenge, 3. die während derselben Zeit durch Strahlung und Leitung verlorene Wärme; er findet 1 und 3 bedeutend grösser als 2 und folgert daraus, dass eine bedeutende Wärmemenge zur Nachbildung von Carbid während der Abkühlung verwendet werde. Diese Nachbildung bildet nach Carlson's Ansicht einen ferneren Vorzug des discontinuirlichen Ofens, da dieselbe bei dem continuirlichen Ofen nicht eintrete. Die einzige Beobachtung, auf welcher diese Rechnung beruht, ist diejenige einer Art Mitteltemperatur der Tiegelwand; alle anderen Temperaturen sind geschätzt. Hiergegen erhebt Frölich folgende Einwendungen: 1. Die mittlere Temperatur des Carbidblockes muss, nach dem Abstellen des Stroms, erheblich niedriger sein, als 3000°; denn flüssiges Carbid befindet sich alsdann nur oben und im Inneren des Blocks; ein grosser Theil des Carbids ist bereits fest. — 2. Die mittlere, ganz ungenügend beobachtete Temperatur der Tiegelwand ist vermuthlich zu niedrig angesetzt; der Tiegelboden und das Abzugsrohr sind wahrscheinlich viel heisser, als angenommen. — 3. Bei der Berechnung sind nicht berücksichtigt: die Wärmemenge in der Steinfütterung des Tiegels, der Wärmeverlust durch Leitung in der oberen Elektrode und das während der Abkühlung entweichende Kohlenoxyd. — Nimmt man, beim Abstellen des Stroms, als mittlere Temperatur des Carbidblocks 2500° statt 3000°, des Materials 1500° statt 2000° an und rechnet im übrigen ganz wie Carlson, so erhält man als Wärmemenge beim Stromabstellen 86 640 statt 109 527, und als Differenz nach dem Herausnehmen des Tiegelinhaltes 31 306 statt 54 193, also wenig mehr als die Hälfte. Zieht man hiervon den von Carlson auf 12 296 w berechneten Verlust durch Strahlung ab, so bleiben 19 010 w unerklärt, statt 41 897 w, und diese 19 010 w dürften sich durch den zu niedrig angenommenen Strahlungsverlust, den Verlust durch entweichendes Kohlenoxyd, den Verlust durch Leitung durch die obere Elektrode und Abgabe von Wärme vom Block an die Tiegelfütterung, endlich durch

die Ungenauigkeit der Coëfficienten und, zu einem kleinen Theil, durch Nachbildung von Carbid erklären. Eine Beweiskraft kann man solchen Rechnungen nicht zuerkennen. Als Argument gegen die continuirlichen Oefen kann diese Nachbildung nur verwendet werden bei dem schweizerischen continuirlichen Ofen; bei den continuirlichen Oefen von Horry und Siemens & Halske wirkt diese Nachbildung gerade so mit, wie bei dem Frankfurter Ofen. Nach den Versuchen übrigens, die bei Siemens & Halske hierüber angestellt wurden, scheint der Betrag dieser Nachbildung nicht erheblich zu sein, vermuthlich, weil dieselbe nur an der Oberfläche, nicht im Innern der Carbidstücke erfolgt. — Frölich gelangt zu folgenden Sätzen: 1. Das dem Ofen entnommene Carbid ist bei continuirlichen Oefen nicht allgemein, wie Carlson annimmt, flüssig, sondern bei den besseren continuirlichen Oefen fest, und es kann dessen Austrittstemperatur beliebig niedrig gewählt werden. — 2. Die Temperatur des Lichtbogens oder des sich bildenden Carbids ist unter gleichen Umständen im discontinuirlichen Ofen erheblich höher, als im continuirlichen Ofen, weil bei ersterem das Carbid im Ofen bleibt. Die Möglichkeit des Abstichs bedingt keineswegs eine höhere Temperatur des Carbids, als bei discontinuirlichem Betrieb. — 3. Die Grenzen, innerhalb welcher die Temperatur des sich bildenden Carbids schwankt, sind bei den discontinuirlichen Oefen bedeutend grösser, als bei dem continuirlichen Ofen. — 4. Die Nachbildung von Carbid während der Abkühlung ist bei weitem nicht so bedeutend, als Carlson annimmt, und kommt den besseren continuirlichen Oefen ebenso zu gute, wie den discontinuirlichen Oefen. — 5. Zahlen für die Carbidausbeute sind nur dann gültig, wenn sie von unparteiischen Sachverständigen festgestellt und die elektrischen Messungen als richtig nachgewiesen sind. — Die discontinuirlichen Carbidöfen haben sich rasch eingebürgert, weil ihre Ausbildung verhältnissmässig leicht war und weil hierbei die grosse Schwierigkeit der Carbidfabrikation (der continuirliche Abstich des Carbids) umgangen wurde. Die continuirlichen Oefen dagegen bedurften langer Arbeit, um die entgegenstehenden technischen Schwierigkeiten zu überwinden und fangen daher erst jetzt an, sich einzubürgern. Bei der Carbidfabrikation leisten auch discontinuirliche Oefen gute Dienste, trotz des grossen Temperaturintervalls, mit welchem sie arbeiten, weil bei dieser Fabrikation der zulässige Bereich der Temperatur ziemlich gross zu sein scheint. Wenn aber weitere grosse Aufgaben an die elektrischen Oefen gestellt werden, so müssen die Vorzüge der continuirlichen Oefen immer mehr zur Geltung kommen, namentlich bei chemischen Reactionen, welche nur innerhalb eines engen Temperaturbereichs vorzunehmen sind. Ausserdem werden die praktischen Vorzüge der continuirlichen Oefen, namentlich die Möglichkeit, ohne Aenderung mit demselben Ofen eine Reihe von Tagen zu arbeiten, gegenüber dem fortwährenden Tiegelwechsel der discontinuirlichen Oefen, sich immer mehr Geltung verschaffen. Daher werden sich die continuirlichen Oefen immer mehr verbreiten.

Vorschriften für die Untersuchung von Calciumcarbid hat eine Commission des Deutschen Acetylenvereins (Altschul, N. Caro, Wolff) aufgestellt (Z. öffentl. 1900, 167):

Die grösste Genauigkeit wird erreicht, wenn das dem untersuchenden Chemiker übergebene Muster in einem Einwurfapparate im Ganzen vergast und das entwickelte Gas in einer genau cubicirten Gasometerglocke gemessen wird.

I. Der für diese Untersuchung zu verwendende Apparat muss nicht nur die Möglichkeit geben, die bei allen gasanalytischen Arbeiten zu beachtenden Vorsichtsmaassregeln, sondern auch noch weitere Versuchsbedingungen zu erfüllen, die durch die Natur der Untersuchung geboten werden.

a) Der Apparat muss versehen sein mit einem genauen Thermometer, der am zweckmässigsten die Temperatur des Absperrwassers anzeigt, und mit einem Manometer, der in Verbindung mit der Gasometerglocke steht.

b) Der Entwickler muss entweder mit einer Gasometerglocke versehen sein, welche so gross ist, dass sie das aus der gesammten Carbidmenge entwickelte Gasquantum aufzunehmen im Stande ist, oder so construirt sein, dass er bei nicht zu grosser Gasometerglocke (bis zu 200 *l*) es ermöglicht, eine grössere Menge von Carbid zu vergasen.

c) Der Entwickler muss so construirt sein, dass ein Entweichen der entwickelten Gase aus demselben in die Aussenluft vollkommen verhindert wird.

d) Die Gasometerglocke muss bis auf $^1/_4$ Proc. ihrer Aufnehmefähigkeit cubicirt sein, leichten Gang haben und durch Gegengewicht möglichst in der Schwebe gehalten werden.

e) Das Zersetzungswasser und Absperrwasser muss vor der Verwendung mit Acetylen gesättigt werden und ausserdem muss vor der eigentlichen Untersuchung der Entwickler unter Druck der Absperrflüssigkeit gesetzt werden.

II. Steht keine Gasometerglocke zur Verfügung, so kann man zur Messung des entwickelten Gases sich einer Gasuhr bedienen unter Beobachtung folgender Vorschriften:

Als Gasuhr soll nur eine geaichte Experimentirgasuhr verwendet werden. Die Entwickelung des Gases muss ziemlich regelmässig erfolgen, da die Durchströmgeschwindigkeit des Gases nicht unter 50 *l* die Stunde betragen soll. Bei kleinerer oder allzu grosser Geschwindigkeit wird die Angabe der Gasuhr nicht correct. Bei Verwendung eines Entwickelungsapparates mit periodischer Carbidzuführung ist es zweckmässig, um eine regelmässige Durchströmgeschwindigkeit zu erreichen, zwischen Entwickler und Gasuhr eine gewöhnliche Gasometerglocke einzuschalten.

Die Temperatur wird auch hier durch Messung der Temperatur des Absperrwassers festgestellt, die Druckcorrectur wird nach den Angaben des gewöhnlichen Barometers ausgeführt.

III. Falls die für diese Methoden benöthigten Apparate nicht zur Verfügung stehen, kann eine für die Praxis genügende Genauigkeit auch durch Analysen kleinerer Durchschnittsproben aus dem zugesandten Muster erzielt werden. Jedoch sind von jedem Muster mehrere Bestimmungen vorzunehmen, und zwar bis zu 500 g 3, bis zu 1 k 5, bis zu 3 k 7 und darüber 10. Sollten die hierbei erzielten Resultate von einander mehr als um 10 *l*, auf 1 k Carbid berechnet, differiren, so ist die Versuchsreihe zu wiederholen und dann als Resultat der Durchschnitt sämmtlicher angeführter Bestimmungen anzunehmen.

Die Untersuchung kleinerer Proben aus dem zugesandten Muster bedingt, dass das Muster zunächst zu dieser Probenahme durch Zerkleinerung unter Vermeidung jeder Anziehung von Feuchtigkeit vorbereitet werden muss. Es empfiehlt sich hierfür die Anordnung eines Brechers in Form einer grossen Kaffeemühle oder einer anderen Zerkleinerungsvorrichtung, welche möglichst wenig Staub gibt und sehr schnell arbeitet. In Ermangelung einer solchen kann man auch die

Zerkleinerung in einem trockenen eisernen Mörser vornehmen, jedoch muss eine solche sehr schnell vor sich gehen und bedient man sich dabei zweckmässig Absperrkappen aus Leder oder Gummi. Die einzelnen Proben dürfen nicht unter 50 g wiegen. Die Zersetzung erfolgt am besten durch Einfallenlassen des Carbides in Wasser. Zersetzt man das Carbid durch Zutropfenlassen von Wasser, so muss die Zersetzung so erfolgen, dass dieselbe bei Anwendung von 50 g erst in etwa 3 bis $3^1/_2$ Stunden erst beendigt ist.

Das Messen des entwickelten Gases soll nur volumetrisch erfolgen, natürlich unter Beachtung aller bei gasanalytischen Arbeiten nothwendigen Kautelen.

Einen besonderen Apparat für Bestimmungen der Gasausbeute aus Carbid hat der Deutsche Acetylenverein nicht festgestellt. Es wurde jedoch den Apparatebauanstalten anheimgestellt, ihre Apparate von der Commission, welche die Vorschriften ausgearbeitet hat, daraufhin begutachten zu lassen, ob dieselben den von dem Deutschen Acetylenverein gestellten Bedingungen entsprechen, und werden deshalb die Collegen gut thun, bei der Anschaffung solcher Apparate die Vorlegung eines diesbezüglichen Zeugnisses zu verlangen.

Vorschriften, welche der Deutsche Acetylenverein als Normen für den Carbidhandel aufgestellt hat:

Preis. Der Preis wird bestimmt für 100 k Carbid und gilt, falls nichts Weiteres angegeben ist, einschl. Emballage in Gefässen von 100 k Inhalt. Die Verpackung hat in luft- und wasserdicht verschlossenen Gefässen aus Eisenblech zu geschehen, von solcher Stärke, wie es die Vorschriften der Transportgesellschaften bedingen.

Preise für andere Packungen müssen besonders angegeben werden.

Qualität. Als Handelscarbid gilt eine Waare, welche im Durchschnitt jeder Lieferung für 1 k mindestens 290 *l* Rohacetylen bei 15° und 760 mm Druck ergibt. Als Analysenlatitude gelten 2 Proc. Ein Carbid, welches für 1 k weniger als 290 *l* ergibt bis zu 265 *l* Rohacetylen herunter (mit der oben festgestellten Analysenlatitude von 2 Proc. muss von dem Käufer abgenommen werden. Jedoch ist derselbe berechtigt, einen procentualen Abzug vom Preise zu machen, sowie die bis zum Erfüllungsort erwachsenen Mehrkosten an Fracht in Abzug zu bringen. Carbid, welches unter 265 *l* Rohacetylen ergibt, braucht nicht abgenommen zu werden. Das Carbid darf nicht in Stücken über Faustgrösse geliefert werden. Andererseits darf es nicht über 5 Proc. Staub enthalten. Unter Staub versteht man alles, was durch ein Sieb von 1 qmm lichter Maschenweite hindurchfällt.

Die Analyse ist nach den vom Deutschen Acetylenverein vorgeschriebenen Methoden auszuführen. Liegen verschiedene, nicht übereinstimmende Analysenergebnisse vor, so ist die Analyse des Deutschen Acetylenvereins einzuholen und endgültig bindend.

Die Kosten von Schiedsanalysen hat der unterliegende Theil zu tragen.

Berlin W. 10. Prüfungsstelle für Carbid und Acetylen.

Analyse von Calciumcarbid. H. Erdmann und M. v. Unruh (J. prakt. 61, 233) empfehlen die gewichtsanalytische Bestimmung des Acetylens. Berechnet man den Procentgehalt des Calciumcarbids aus der Gewichtsabnahme bei der Zersetzung mit Wasser, so reducirt sich der durch die Bildung von Wasserstoffgas entstehende Fehler auf den 13. Theil, wird daher praktisch ganz bedeutungslos. Auch der durch die Bildung von Methan verursachte Fehler wird um die Hälfte kleiner, und berücksichtigt man ausserdem die bei der Titration mit Salzsäure (spec. Gew. 1,124) unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator erhaltenen Werthe, sowie das Gewicht und die Zusammensetzung des bei dieser Titration verbleibenden ungelösten Rückstandes, so gewinnt man bereits ein sehr gutes Bild über die Natur des unter-

suchten Carbids. Denn aus dem Ueberschuss der Alkalität gegenüber dem aus dem Gasgewicht berechneten wahren Carbidgehalt erfährt man durch eine einfache Umrechnung den Gehalt an Calciumoxyd. Der Rückstand, welcher schon hinsichtlich seines Aussehens bei verschiedenen Proben sehr ungleich ausfällt, kann in zweifelhaften Fällen weiter untersucht werden. Namentlich ist es von Interesse, ob er grössere Mengen von Thonerde enthält.

Den Wirkungsgrad des Calciumcarbids untersuchte E. Neuberg (J. Gasbel. 1900, 139). In Bitterfeld-Rheinfelden gebraucht man im Mittel für 3,25 k Carbid 1 Pf. und 24 Stunden, zur Herstellung von 1 k Calciumcarbid also

$$\frac{1 \text{ Pf. und } 24 \text{ Stunden}}{3,25} = \frac{75.24.60.60}{3,25.425} \text{ w} = 4700 \text{ w.}$$

Zur Herstellung von 1 k Calciumcarbid gebraucht man im Mittel 5,078 g Elektrodenkohle. Diese Elektrodenkohle hat einen Querschnitt von 256 qc und wiegt für 1 laufenden cm $^1/_2$ k. Die Analyse dieser Kohle ergab:

H_2O . . .	=	1,01 Proc.
N	=	1,18
S	=	1,21
C	=	89,64
H	=	1,50
O (als Rest)	=	5,46

Zur Gewinnung von 1 k Calciumcarbid sind daher theoretisch 555 c erforderlich, in Folge der Verluste im Ofen etwa 10 Proc. mehr, also 610 c. Die Elementaranalyse des Bitterfelder Koks ergab:

H_2O . . .	=	0,77 Proc.
N	=	1,55
S	=	1,73
C	=	94,30
H	=	0,81
O (als Rest)	=	0,84

Es sind daher für 1 k Carbid (610.100):94,3 = 650 g Koks erforderlich, demnach 0,65.7428,4 = 4820 cal. Als Mittelwerth aus 15 unabhängigen Einzelbestimmungen ergab sich, dass für 1 k Calciumcarbid 295 w aus Wasser abgegeben wurden bei der Acetylenentwickelung. Versuche über die Strahlung der Flammen ergaben: siehe die Tabelle S. 457.

Herstellung von Kohlenstoff aus Acetylen oder Carbiden. Nach A. Frank (D. R. P. Nr. 112416) findet die Zersetzung von Acetylen oder acetylenhaltigen Gemischen unter Abscheidung von Kohlenstoff statt, wenn man sie mit Kohlensäure, Kohlenoxyd oder diese Verbindungen enthaltenden Gasen mischt und dieses Gemisch durch erhitzte Röhren leitet, oder unter Druck der Einwirkung des elektrischen

Gas	Brenner	Strahlung in cal.	Strahlung in Proc.	Leuchtkraft in HK pro l Gas in der Minute	Pro HK und Stunde: Gasconsum in l	Pro HK und Stunde: Strahlung in w	Pro HK und Stunde: Erwärmung der Umgebung in w	Gasconsum d. Brenner in l
Leuchtgas	Hohlkopfschnittbrenner Nr. 10	428	8,65	6,92	8,68	3,72	43	190
"	dgl. " 5	356	7,2	6,0	10	3,57	49,5	150
"	Braybrenner " 8	352	7,11	6,12	9,8	3,45	48,6	156,5
"	dgl. " 5	280	5,66	4,16	14,4	4,05	71,5	143
"	Einloch	210	4,23	2,98	20,15	4,22	99,8	12
"	Argand	746	15,05	7,02	8,55	6,37	42,3	197
"	Auer	1020	20,6	28	2,14	2,18	10,6	174
Acetylen	Schnittbrenner	1380	11,35	90	0,667	0,92	8,12	45
"	Braybrenner	1680	13,8	93	0,645	1,084	7,85	23
"	Nr. III	1790	14,7	101	0,594	1,06	7,22	21

Funkens unterwirft. Unter diesen Umständen reagiren die Gase auf einander nach den Gleichungen

$$C_2H_2 + CO = H_2O + 3C.$$
$$2C_2H_2 + CO_2 = 2H_2O + 5C.$$
$$C_2H_2 + 3CO = H_2O + CO_2 + 4C.$$
$$C_2H_2 + CO_2 = H_2O + CO + 2C.$$

Anstatt Acetylen kann man auch mit Vortheil dessen Metallverbindungen, besonders die der alkalischen Erden oder andere Carbide, z. B. Aluminiumcarbid oder diese Verbindungen enthaltende Gemische, verwenden. Leitet man z. B. über Calciumcarbid bei erhöhter Temperatur Kohlenoxyd, Kohlensäure oder diese Verbindungen enthaltende Gase, so tritt Kohlenstoffabscheidung ein, und zwar hauptsächlich nach den Reactionen

$$CaC_2 + CO = CaO + 3C.$$
$$CaC_2 + 3CO = CaCO_3 + 4C.$$
$$2CaC_2 + CO_2 = 2CaO + 5C.$$
$$2CaC_2 + 3CO_2 = 2CaCO_3 + 5C.$$

Der Kohlenstoff scheidet sich hierbei je nach der angewendeten Temperatur und der Dauer der Einwirkung in mehr oder minder feiner Vertheilung oder in krystallinischer Form ab. Als Beispiel wird angeführt die Herstellung von feinst vertheiltem Kohlenstoff aus Calciumcarbid. In einer Retorte, Röhre oder sonstigem Apparat wird fein zerkleinertes Calciumcarbid auf 200 bis 250° erhitzt und der Einwirkung von Kohlenoxyd so lange unterworfen, bis keine Absorption mehr eintritt. Die erhaltene Reactionsmasse wird sehr fein gemahlen, mit Wasser geschlämmt und der abgeschlämmte Theil, wenn nothwendig, durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln von anhaftendem Kalk befreit. Das so erhaltene Kohlenstoffpulver ist frei von allen theerigen Bestandtheilen und in so feiner Vertheilung, dass es mit Vortheil zur Fabrikation bester Druckerschwärze und als Ersatz für chinesische Tusche verwendet

werden kann. — Leitet man Kohlenoxyd, Kohlensäure oder diese Gase enthaltende Gemische bei hoher Temperatur oder unter Druck ein, so scheidet sich Kohlenstoff in graphitischer Form ab. Der auf diese Weise erhaltene Graphit ersetzt den natürlichen Graphit in allen seinen Verwendungsarten. — Die Abscheidung des Kohlenstoffs aus Carbiden bez. Acetylen durch Kohlensäure, Kohlenoxyd oder diese Verbindungen enthaltende Gase kann mit Vortheil dort angewendet werden, wo es darauf ankommt, fein vertheilten Kohlenstoff für chemische Zwecke anzuwenden. Hierbei werden zweckmässig beide Processe, nämlich der Process der Kohlenstoffabscheidung und Kohlenstoffbindung, vereinigt. So z. B. findet dieser Process bei Kohlung von Metallen vortheilhaft Anwendung. Beim Cementiren von Eisen z. B. bringt man das zu cementirende Metall in geeigneter Weise mit den Carbiden in Berührung und leitet bei hoher Temperatur darüber Kohlenoxyd, Kohlensäure oder diese Verbindungen enthaltende Gemische mit oder ohne Zusatz von Acetylen. Bei Anwendung von Acetylen kann natürlich die Anwesenheit von Carbiden fortfallen. — Eine andere Verwendungsart ist das sogenannte Oxydiren des Silbers. Silberne Gegenstände werden mit Carbidpulver belegt und bei 150 bis 200° der Einwirkung von Kohlenoxyd unterworfen. Der sich hierbei abscheidende Kohlenstoff brennt sich im Silber ein und verleiht diesem das beliebte oxydische Aussehen.

Calciumcarbid in Norwegen. Bei Hafslund in der Nähe von Sarpsborg am Glommen gibt es eine Fabrik, welche jährlich 6000 t Carbid herstellt. Die Triebkraft erhält man von dem grossen Wasserfall Sarpen am Glommen, der 46000 Pf. liefert. Bei Borregaard, auf der anderen Seite des Wasserfalles, liegt eine Fabrik, welche jährlich 3000 t Carbid liefern kann, ebenso ist bei Meraker in der Nähe von Drontheim eine Fabrik angelegt worden. Geplant wird eine Fabrik bei Arendal zu 4000 Pf., und ausserdem gibt es eine Norwegische Carbidgesellschaft, die ein Kapital von über 1 Million Mark besitzt und eine Fabrik von 10000 Pf. anlegen will.

Carbid in der Schweiz. Nach der Mittheilung von Rossel auf dem Pariser Congress verwendet Neuhausen 2000 bis 2500 Pf. für die Carbidfabrikation. Die Fabrik von Vernier transformirt den von 7000 Pf. gelieferten Wechselstrom von 2000 Volt mittels mehrerer Transformatoren für 13 Oefen, 12 zu 500 und einen zu 1000 Pf. Die Fabrik von Langenthal ist am 5. Juni 1900 niedergebrannt; sie transformirte die von einer 6 km langen Anlage gelieferte Kraft durch Transformatoren, die 3000 Amp. bei 45 Volt lieferten; die Elektrodenregelung war automatisch. Der Fabrik von Alowsza bei Gampel stehen zwei Fälle des Lourzaflusses zur Verfügung, deren einer 2500 Pf. nur für Calciumcarbid, der andere 5000 Pf. zur Hälfte für Calciumcarbid liefert. Das Werk von Vernoyaz verwendet von den verfügbaren 4500 Pf. nur 900 für Calciumcarbid; die Oefen sind von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt geliefert. Die Fabriken von Flums (St. Gallen) und Gurtnellen (Uri) sind noch im Bau, sie verfügen über etwa 9000 Pf. Zu erwähnen sind noch die Werke von Luterbach (seit 1896 Fabrikation von Carbid), das von Thusis (Grison), letzteres mit 6000 verfügbaren Pf., wovon 3000 für Carbid verwandt werden, und das von Nidau mit 5000 Pf., wovon 1800 für Carbid.

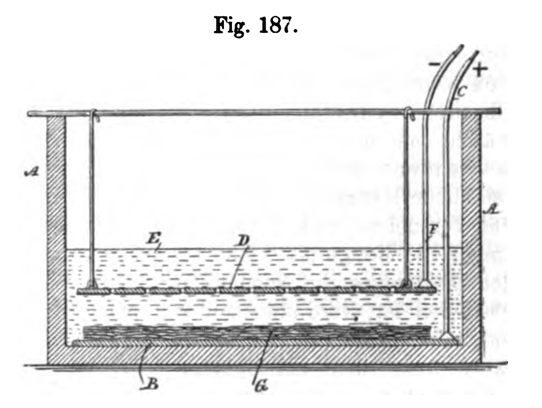
In Oesterreich sind nach Gin die Fabriken: Meran mit 7000 Pf.,廷Paternion am Kreuznerbach mit 600 Pf.; Lend-Gastein am Tiefenbach mit 4000 Pf. (Aluminium und Calciumcarbid); Mattrei am Zusammenfluss von Sill und Inn mit 1500 Pf.; Jaiçe (Bosnien) am Zusammenfluss der Pliva und Verbas zwischen dem unteren und oberen Plivasee; Lobkowitz an der Elbe, 400 Pf.; Kerka (Ungarn)

am gleichnamigen Fluss mit 2000 Pf. Projectirt sind: Petrozeny an der Grenze von Bulgarien und Transsylvanien, wo zwei Wasserfälle aneinander stossen, mit 5000 bez. 7000 Pf.; Almissa (Dalmatien) an der Cetina, 50 000 Pf.; ein weiterer Fall desselben Flusses bei Krajelvac ergibt 6000 Pf.

Sonstige elektrolytisch hergestellte unorganische Verbindungen.

Herstellung von Bleidioxyd. Nach H. Blumenberg (D. R. P. Nr. 109 823) wurde gefunden, dass, wenn man die Bleioxyde von niederer Oxydationsstufe der Einwirkung eines elektrischen Stromes in einem Elektrolyten aus Wasser und Alkalisulfat oder verdünnter Schwefelsäure unterwirft, das Bleioxyd glatt in ein Dioxyd umgewandelt wird, wenn der elektrische Strom durch den Elektrolyten hindurchgeht. Bei Ausführung des Verfahrens empfiehlt sich die Benutzung einer Metallplatte, gewöhnlich aus Blei, welche mit dem positiven Pole einer Batterie verbunden wird; diese Platte wird in ein mit Flüssigkeit angefülltes Gefäss eingesetzt und sodann auf die Platte Bleioxyd zusammen mit Wasser aufgetragen, in welches Kaliumsulfat oder Ammoniumsulfat eingebracht ist. Es wird hierauf über dem Oxyd und in das Wasser tauchend eine mit dem negativen Pole der Elektricitätsquelle verbundene Pfatte aufgehängt, welche am besten durchlöchert ist. Fig. 187 stellt im Schnitt ein Gefäss *A* dar, auf dessen Boden eine Metallplatte *B* aufliegt; an letztere ist der positive Leitungsdraht *C* angeschlossen. Die Platte *D* ist in geeigneter Weise in das Gefäss und in die Flüssigkeit *E* eingehängt. Der negative Leitungsdraht *F* ist an die Platte *D* angesetzt. *G* ist das Bleioxyd im Gefäss und auf der Platte *B*, sowie in der Flüssigkeit dieses Gefässes. Wird ein elektrischer Strom durch den Apparat hindurchgeleitet, so findet eine Zersetzung des Wassers statt, wobei der Sauerstoff sich mit dem Bleioxyd verbindet, während der Wasserstoff an den negativen Pol geht und am besten durch die Löcher in der Platte *D* hindurch entweicht, so dass hierdurch das Oxyd in ein Dioxyd umgewandelt wird. Ist dann der Vorgang vollendet, so kann das gebildete Dioxyd herausgenommen, getrocknet und in anderer geeigneter Weise weiter behandelt werden. Da sich das Bleioxyd in einer elektrolytischen Flüssigkeit befindet und durch seine Schwere auf dem positiven Pole aufliegt, so bewirkt der

Fig. 187.



durch den Elektrolyten hindurchgehende Strom die Oxydirung des Bleioxydes unter Bildung von Bleidioxyd, welche mit grosser Einfachheit und schnell vor sich geht.

Die Herstellung von Plumbisulfat, $Pb(SO_4)_2$, gelingt nach K. Elbs und F. Fischer (Z. Elektr. 7, 343) durch Elektrolyse von Schwefelsäure zwischen Bleielektroden. Ein als Anodenraum dienendes, geräumiges Glasgefäss und eine darin aufgehängte Thonzelle als Kathodenraum werden mit reiner Schwefelsäure von 1,7 bis 1,8 spec. Gew. gefüllt. Die Anoden bestehen aus zwei blanken Walzbleiplatten, die Kathode aus einer Bleirohrschlange mit langen, über die Seiten des Glasgefässes heruntergebogenen Enden, welche mit Schläuchen zur Zu- und Abfuhr von Kühlwasser verbunden sind. Man elektrolysirt mit einer Stromdichte von 2 bis 6 Amp. auf 1 qdm und hindert durch zeitweise Kühlung im Kathodenraum ein Ansteigen der Wärme im Anodenraum über 30°. (Je höher die Temperatur ist, um so leichter findet Bleisuperoxydabscheidung durch hydrolytische Spaltung des Disulfates statt; zugleich nimmt die nutzlose Sauerstoffentwickelung zu, so dass praktisch bei etwa 40° die zulässige obere Temperaturgrenze liegt.) Meist erscheint in der Anodenflüssigkeit bald eine weisse Trübung, und allmählich setzt sich auf dem Boden des Anodenraumes ein weisser Schaum ab, rohes Plumbisulfat, während die blassgrünlichgelb gefärbte Flüssigkeit eine Lösung von Bleidisulfat in Schwefelsäure ist. Sollten sich während der Elektrolyse auf den Anodenplatten braune Flecken von Bleisuperoxyd bilden, so zieht man die Anoden aus der Flüssigkeit, wäscht sie mit angesäuerter Natriumnitritlösung, reibt sie mit Sand trocken und setzt sie wieder ein. Zweckmässig verwendet man eine reichliche Menge Anodenflüssigkeit; denn diese concentrirt sich während des Versuches, und ihre Leitfähigkeit nimmt um so rascher ab, je geringer die Menge ist. Man kann bei einiger Vorsicht übrigens während der Elektrolyse die Anodenflüssigkeit, wenn ihr Widerstand allzu sehr gestiegen ist, verdünnen, indem man durch Kühlung die Temperatur möglichst erniedrigt und an der Gefässwand kalte, verdünnte Schwefelsäure unter dem Flüssigkeitsspiegel langsam zutreten lässt. — Nach einigen Stunden entfernt man aus dem Apparate die Thonzelle und die Elektroden, nachdem man etwa den Anoden aufsitzende Salze in die Säure hinein abgeschabt hat, rührt den Bodensatz auf und gibt den ganzen Inhalt des Anodenraumes in eine gut schliessende Stöpselflasche. Hier setzt sich nach einigen Tagen der grösste Theil des Plumbisulfates als Schlamm zu Boden; an den Wänden und auf der Oberfläche des Schlammes scheidet sich oft eine beträchtliche Menge des Salzes in Gestalt weisser, undeutlich krystalliner Körner aus. — Die Stromausbeute schwankt und beträgt durchschnittlich 60 Proc. der theoretischen an unreinem Plumbisulfat. Unter Schwefelsäure von 1,7 spec. Gew. hält sich das Salz bei Zimmerwärme und im Dunkeln anscheinend unbegrenzt. — Um das trockene Bleidisulfat zu erhalten, giesst man die Schwefelsäure ab und streicht den Schlamm auf Thonplatten, welche

man über Schwefelsäure einige Stunden in den Exsiccator legt; dann überträgt man die Masse auf neue Thonplatten, lässt wieder einige Zeit im Exsiccator liegen und setzt dies Verfahren fort, bis man ein ganz trockenes Pulver erhält, welches sich beim Aufbewahren in trockener Luft nicht verändert. Die so gewonnene Masse besteht zu 60 bis 85 Proc. aus Plumbisulfat; der Rest ist Plumbosulfat. Die körnig abgeschiedene Substanz ist viel reiner; man kann davon grössere Mengen erhalten, wenn man vor Unterbrechung der Elektrolyse die Temperatur etwa eine Stunde lang auf 40 bis 50° steigen lässt, die annähernd klare, blassgrüngelbe Anodenflüssigkeit abhebert und gut verstopft kalt stehen lässt. Das in der Wärme leichter lösliche Salz scheidet sich dann allmählich in körnigen Krusten aus, deren Gehalt an Bleidisulfat zwischen 85 bis 99 Proc. schwankt. Den am Boden des Anodenraumes abgelagerten Schlamm verarbeitet man auf gewöhnliche Weise.

Zur Herstellung von Baryumoxyd und Baryumsulfid wird nach C. S. Bradley und C. B. Jacobs (D. R. P. Nr. 111 667) in einem elektrischen Ofen ein inniges Gemenge von 137 Th. Schwerspath und 7 bis 12 Th. Kohle erhitzt, so dass die Kohle beginnt, das Baryumsulfat zu Baryumsulfid zu reduciren:

$$4BaSO_4 + 4C = BaS + 3BaSO_4 + 4CO.$$

Bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens wirkt das entstandene Baryumsulfid auf den noch unveränderten Schwerspath unter Bildung von Baryumoxyd unter Freiwerden von schwefliger Säure:

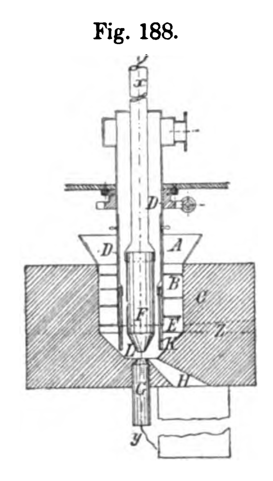
$$3BaSO_4 + BaS = 4BaO + 4SO_2.$$

Da diese beiden Reactionen neben einander verlaufen, so kann man nicht das ganze angewendete Baryumsulfat in Baryumoxyd überführen, sondern nur etwa 60 Proc., während der Rest von 40 Proc. in Baryumsulfid verwandelt wird. Es wird nämlich die energische Reaction des Kohlenstoffes auf den Schwerspath rascher verlaufen als die langsamere Einwirkung des gebildeten Baryumsulfids auf den Schwerspath und demnach durch die erste Reaction und den hierdurch bedingten raschen Verbrauch von Schwerspath diese zur Bildung von Baryumoxyd erforderliche Componente der Einwirkung in der zweiten Reaction entzogen. Es bildet sich so ein grosser Theil (60 Proc.) Baryumoxyd und ein kleinerer Theil (40 Proc.) Baryumsulfid. Ein verschwindend geringer Theil (1 Proc.) des Schwerspathes bleibt unverändert. — Durch Zusatz von Schwerspath zu den Reactionsproducten in einer etwas vorgeschrittenen Phase der Reaction lässt sich das procentuale Verhältniss vom Baryumoxyd zum Baryumsulfid zu Gunsten des ersteren etwas verschieben. — Durch Behandeln des Reactionsgemenges mit heissem Wasser oder überhitztem Wasserdampf wird das Gemenge in Baryumhydroxyd übergeführt und letzteres durch Krystallisation aus geeignet concentrirter Lösung gewonnen.

Verfahren zur Herstellung von Baryumoxyd aus kohlensaurem Baryt und von Strontiumoxyd aus kohlen-

saurem Strontian von H. Schulze (D. R. P. Nr. 108 599) ist dadurch gekennzeichnet, dass der zu zersetzende kohlensaure Baryt oder Strontian trocken oder feucht in einem geschlossenen Behälter mittels in demselben angeordneter Elektroden durch den elektrischen Strom geschmolzen und unter Mitwirkung des eventuell entwickelten Dampfes zersetzt und unter Luftabschluss zu einer gleichmässigen Masse verwandelt wird, während die sich bildenden Gase aufgefangen werden. Durch den Trichter *A* (Fig. 188) gelangt die zu schmelzende Masse in trockenem, feuchtem oder nassem Zustande zwischen den feststehenden äusseren Cylinder *C* und den inneren rotirenden, aussen mit in Schneckenform angeordneten Flügeln *B* besetzten Cylinder *D* in das Innere des Apparates *E*. Hier wird das Gut durch den von den Elektroden *F* und *G* gebildeten Lichtbogen geschmolzen und in dem vorhandenen Sumpf *L* angesammelt. Das in dem Sumpfe gesammelte flüssige Gut wird gleichzeitig durch die verstellbaren, innen oder aussen am rotirenden Cylinder *D* sitzenden, bis in den Sumpf *L* reichenden Rührer *K* stetig bewegt, zu dem Zweck, die oben angegebene hohe Ausbeute zu erhalten. Ist das flüssige Gut genügend durchgerührt, so wird es durch das Abstichloch *H* entfernt und in einem geschlossenen Behälter aufgefangen. Die gut leitenden Verlängerungen *X Y* der Elektroden sind abgedichtet. Um die Einstellung der Elektroden genau regeln zu können, ist in dem Cylinder *C* ein verschliessbares Schauloch *Z* angebracht.

Fig. 188.



Bei elektrolytischen Processen, bei denen das Kathodenmetall für das beabsichtigte Product ohne Bedeutung ist, die als Elektrolyt dienende Alkalilösung während der Elektrolyse constant bleibt, die Anode zwar gelöst wird, aber deren Bestandtheile nicht zur Kathode wandern, sondern unterwegs als Oxyde oder unlösliche Salze ausgefällt werden, die Kathode daher in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit bestehen bleibt, empfiehlt O. Strecker (D. R. P. Nr. 109 971) die Anwendung von substanziell verschiedenen Elektroden, zu dem Zweck, die für die Elektrolyse erforderliche Spannung durch zweckentsprechende Wahl der verschiedenen Metalle herabzudrücken. — In chemischer Beziehung wird während des Durchganges des Stromes an dem Elektrolyten nichts geändert. Ist der Elektrolyt z. B. Na_2SO_4, so wird er zwar in die Ionen 2Na und SO_4 gespalten; dieselben vereinigen sich jedoch wieder sofort zu Na_2 und SO_4, nachdem das SO_4-Ion das Anodenmetall gelöst und die Na-Ionen NaOH gebildet und das gelöste Metallhydroxyd ausgefällt haben. Der Elektrolyt bleibt also immer Na_2SO_4, da die Metallausfällung bei richtig geleitetem Process so vor sich geht, dass zu keiner Zeit im

Elektrolyten Metall in Lösung nachgewiesen werden kann. Dies ist für den Fall der Oxyddarstellung; der Elektrolyt bleibt hierbei von selbst constant. Sollen unlösliche Salze dargestellt werden, so ist dem Elektrolyten noch ein Fällungssalz beizugeben, dessen Säurerest mit dem Metalloxyd sich verbindet. In diesem Falle ist für Constanz des Elektrolyten durch neue Zufuhr eines Theiles zu sorgen, indem das den Säurerest abgebende Salz ständig regenerirt wird. In beiden Fällen muss ausserdem das zersetzte Wasser neu zugefügt werden. — Dahingegen kann man bei denjenigen elektrolytischen Processen, bei denen das Kathodenmetall für das beabsichtigte Product gleichgültig ist, die als Elektrolyt dienende Alkalilösung während der Elektrolyse constant bleibt, die Anode zwar gelöst wird, aber deren Bestandtheile nicht zur Kathode wandern, sondern unterwegs als Oxyde oder unlösliche Salze ausgefällt werden, die Kathode daher in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit bestehen bleibt, durch geeignete Anwendung einer von der Anode verschiedenen Kathode in Folge der verminderten Badspannung einen erheblichen technischen Vortheil erzielen, wie dies aus folgenden Versuchsresultaten, deren Zahlen für die Zwecke der Praxis genügend genau sind, hervorgeht. — Bei einem Elektrodenabstand von 1,5 bis 2 cm ergaben sich z. B. bei äusserer Stromzuführung folgende Spannungen zwischen den angegebenen Elektroden:

Bei Verwendung von 15proc. Natriumchloratlösung als Elektrolyt.

Anode		Kathode	
Aluminium	zu	Kobalt	0,8
„	„	Blei	1,0
„	„	Nickel	1,1
„	„	Antimon	1,1
„	„	Gold	1,2
„	„	Kupfer	1,25
„	„	Silber	1,35
„	„	Eisen	1,4
„	„	Cadmium	1,4
„	„	Wismuth	1,6
„	„	Zinn	1,75
„	„	Zink	1,9
„	„	Aluminium	2,2.

Anode		Kathode	
Kupfer	zu	Eisen	1,4
„	„	Kobalt	1,6
„	„	Nickel	1,75
„	„	Kupfer	1,8
„	„	Gold	1,8
„	„	Silber	1,8
„	„	Antimon	1,8
„	„	Zink	2,05
„	„	Wismuth	2,1
„	„	Blei	2,2
„	„	Cadmium	2,2
„	„	Aluminium	2,2
„	„	Zinn	2,3.

Anode		Kathode	
Zink	zu	Eisen	0,1
"	"	Nickel	0,7
"	"	Gold	0,8
"	"	Antimon	0,8
"	"	Silber	0,9
"	"	Kupfer	1,0
"	"	Kobalt	1,0
"	"	Zink	1,1
"	"	Cadmium	1,1
"	"	Blei	1,2
"	"	Wismuth	1,2
"	"	Zinn	1,3
"	"	Aluminium	1,4.

Anode		Kathode	
Blei	zu	Eisen	0,6
"	"	Nickel	1,1
"	"	Kobalt	1,15
"	"	Silber	1,2
"	"	Gold	1,25
"	"	Antimon	1,3
"	"	Kupfer	1,35
"	"	Zink	1,4
"	"	Aluminium	1,45
"	"	Blei	1,6
"	"	Wismuth	1,6
"	"	Cadmium	1,6
"	"	Zinn	1,65.

Bei Verwendung von 26proc. Natriumchloridlösung als Elektrolyt.

Anode		Kathode	
Aluminium	zu	Kupfer	0,1
"	"	Eisen	0,2
"	"	Nickel	0,5
"	"	Zink	0,5
"	"	Gold	0,6
"	"	Antimon	0,7
"	"	Silber	0,9
"	"	Blei	1,0
"	"	Zinn	1,0
"	"	Cadmium	1,0
"	"	Aluminium	1,0
"	"	Kobalt	1,1
"	"	Wismuth	1,1.

Anode		Kathode	
Kupfer	zu	Eisen	1,1
"	"	Kobalt	1,3
"	"	Antimon	1,4
"	"	Nickel	1,4
"	"	Kupfer	1,4
"	"	Silber	1,4
"	"	Gold	1,5
"	"	Zink	1,6
"	"	Cadmium	1,6
"	"	Blei	1,7
"	"	Aluminium	1,7
"	"	Wismuth	1,7
"	"	Zinn	1,8.

Anode		Kathode	
Zink	zu	Eisen	0,1
„	„	Antimon	0,1
„	„	Kupfer	0,15
„	„	Nickel	0,2
„	„	Zink	0,2
„	„	Kobalt	0,2
„	„	Aluminium	0,2
„	„	Cadmium	0,3
„	„	Gold	0,5
„	„	Wismuth	0,6
„	„	Blei	0,7
„	„	Silber	0,8
„	„	Zinn	0,8.

Anode		Kathode	
Eisen	zu	Nickel	1,0
„	„	Kobalt	1,0
„	„	Silber	1,1
„	„	Eisen	1,1
„	„	Antimon	1,1
„	„	Gold	1,2
„	„	Kupfer	1,2
„	„	Zink	1,3
„	„	Aluminium	1,3
„	„	Wismuth	1,4
„	„	Cadmium	1,4
„	„	Blei	1,5
„	„	Zinn	1,6.

Wie die Kathode in bestimmten Fällen zu wählen ist, erläutern die folgenden Beispiele. Für die Darstellung einer Zinkverbindung in 15proc. Natriumchloratlösung gibt die Tabelle folgende Werthe:

Anode	Kathode	
Zink	Eisen	0,1 Volt
„	Zink	1,1 „
„	Aluminium	1,4 „

Man wird also bei Darstellung einer Zinkverbindung nicht Aluminium als Kathode verwenden, da solches gegenüber dem Zink einen grösseren Energieaufwand erfordern würde, dagegen das Eisen dem Zink vorziehen und so etwa 91 Proc. an Energie sparen. Unter gleichen Bedingungen zeigen

Anode	Kathode	
Antimon	Wismuth	1,7 Volt
„	Antimon	2,2 „
„	Eisen	2,2 „

Man würde also in diesem Falle nicht Eisen als Kathode, sondern Wismuth wählen.

Anode	Kathode	
Aluminium	Kobalt	0,8 Volt
„	Eisen	1,4 „
„	Aluminium	2,2 „

In diesem Falle zeigt die gleiche Kathode die höchste Spannung, und man würde Eisen statt Aluminium und Kobalt statt Eisen wählen. — Je nachdem der Elektrolyt ein anderer, wechselt das günstigste Spannungsverhältniss der Metalle so, dass die beste Wahl für jeden Fall bestimmt werden muss; so gibt z. B., wenn man statt wie beim ersten Beispiel 15proc. Natriumchloratlösung 26proc. Natriumchloridlösung als Elektrolyt benutzt:

Anode	Kathode	
Zink	Eisen	0,1 Volt
„	Zink	0,2 „
„	Aluminium	0,2 „

Bei Verwendung von Eisen würden also nur 50 Proc. Energie gespart und die Verwendung von Aluminium böte keinen Vortheil.

Zur elektrolytischen Darstellung von Chromoxyd empfiehlt E. A. G. Street (D. R. P. Nr. 109824) die Verwendung von Quecksilber als Kathode. Wenn man z. B. eine Alkalichromatlösung in der Kälte vermittels Platinelektroden elektrolysirt, so erhält man trotz ziemlich erheblichen Energieaufwandes nur sehr geringe Ausbeuten an Oxyd. Auch durch Erhöhung der Temperatur bis auf 70 oder 80° wird die Ausbeute nur gering erhöht. Ersetzt man die Platinkathode durch eine Quecksilberkathode und erhält den Elektrolyten auf einer Temperatur zwischen 70 und 80°, so tritt sofort Bildung von Chromoxyd ein, welches im Elektrolyten suspendirt bleibt. Z. B. eine wässerige, 10 (gewichts-) proc. Chromatlösung wird unter Zuführung einer 70 bis 80° entsprechenden Wärme, am zweckmässigsten ohne Anwendung eines Diaphragmas, elektrolysirt: Spannung 4 Volt; Stromdichte auf der Quecksilberkathode 5 Ampère auf 1 qdc, auf der Platinanode 400 Ampère auf 1 qdc. Der elektrolytische Vorgang lässt Natriumamalgam entstehen, welches die Chromsäure energisch zu Chromoxyd reducirt, das sich bei der Temperatur der Flüssigkeit (70 bis 80° vermehrt durch die bei der Oxydation des Natriums frei werdende Wärme) nicht in die gebildete Natronlauge zurückzulösen vermag. Die an sich rasch verlaufende Reaction wird noch gefördert durch die Bewegung, welche im Elektrolyten einerseits durch die Wärme, andererseits die am Quecksilber sich entbindenden Glasbläschen hervorgerufen wird. — Aus einer Natriumchromatlösung kann man durch Anwendung der verbesserten Arbeitsbedingungen den Chromgehalt quantitativ als Chromoxyd ausscheiden. Die Erschöpfung des Bades ist absolut: die anfänglich gelbe Färbung des Elektrolyten bleicht allmählich bis zur Farblosigkeit, und besteht dann die Flüssigkeit ausschliesslich aus Natronlauge, deren Concentration derjenigen der anfänglichen Chromatlösung entspricht. Das gleiche Ergebniss wird beim Ersatz des Chromates durch Bichromat erhalten. — Führt man die Elektrolyse mit Chromat aus, so kann man dem Bade im Maasse der Ausscheidung von Oxyd Bichromat zuführen, welches sich unter Chromirung einer entsprechenden Alkalimenge zu Chromat reducirt. Diese Bichromatzufuhr findet ihre Grenze nur in der Concentration, in

welcher man die Alkalilauge verwerthen will. — Man kann das Bichromat auch durch eine Batterie von Elektrolysatoren circuliren lassen, derart, dass sie an einem Ende ein-, am anderen Ende austritt. Die Circulationsgeschwindigkeit, sowie die anfängliche Concentration des Bichromatstromes bestimmen sich nach der Anzahl der die Batterie zusammensetzenden Elektrolysatoren so, dass der letzte eine farblose Lauge austreten lässt. — Die Trennung des Chromoxydes von der Alkalilauge wird bewirkt durch Setzenlassen und Decantiren oder auf andere geeignete Weise. Auch die Plantinanode kann durch eine Quecksilberanode ersetzt werden. In diesem Falle bildet sich auf der letzeren unlösliches Quecksilberchromat, welches sich durch blosse Stromumkehrung in Quecksilber und Chromoxyd zerlegen lässt. — Gleichgültig, welches Material man als Anode zur Anwendung bringt, die Erhöhung der Ausbeute wird ausschliesslich durch die Anwendung von Quecksilber als Kathode erreicht, und bildet die Anwendung der Quecksilberkathode den wesentlichsten Punkt des Verfahrens.

Regenerirung von Chromsäure und die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen besprach Le Blanc (Z. Elektr. 1900, 290). Die Höchster Farbwerke (J. 1899, 312) bringen die möglichst gut leitende Lösung des schwefelsauren Chromoxyds in Schwefelsäure sowohl auf die Anoden-, wie auf die Kathodenseite eines mit Diaphragma versehenen Gefässes. Durch die Wirkung des Stromes wird auf der Anodenseite Chromsäure gebildet, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Ausserdem tritt eine Concentrationsverschiebung der Schwefelsäure auf beiden Seiten ein; auf der Anodenseite nimmt sie zu, auf der Kathodenseite ab. Die auf der Anodenseite oxydirte Lauge kann ohne Weiteres in die Fabrikation genommen werden, geht dabei wieder in Chromoxyd über und kommt dann auf die Kathodenseite, während die frühere Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Leitet man nun wieder Strom durch, so gibt die Kathodenlauge, die bei dieser zweiten Operation anfangs reicher an Schwefelsäure war als die Anodenlauge, den Ueberschuss davon an letztere ab. Es wird also durch diese Anordnung des Kreisprocesses, indem man die Lauge ganz oder theilweise abwechselnd an die Kathode und Anode bringt, erreicht, dass nirgends eine Anhäufung von Schwefelsäure u. s. w. stattfindet, und dass thatsächlich dieselbe Lauge in unveränderter Zusammensetzung und ohne irgend einen Verlust an Substanz beliebig lange als vorzüglicher Sauerstoffüberträger dienen kann. — Die Oxydationsausbeute ist hauptsächlich davon abhängig, wie viel Procent Chromoxyd die Lösung enthält, und wie hoch diese oxydirt werden soll, sowie ferner von der Menge der in der Lauge befindlichen organischen Stoffe, welche durch die oxydirende Wirkung des Stromes verbrannt werden; schliesslich auch noch von der Beschaffenheit der Elektroden und der Temperatur. Im Allgemeinen wird man mit 70 bis 90 Proc. Ausbeute im Grossbetrieb rechnen können. Ueber die nöthige Spannung lassen sich ebenso wenig genaue Angaben machen. Diese ändert sich mit der Leitfähigkeit der

benutzten Laugen, der Stromdichte, dem Abstand der Elektroden, der Temperatur der Flüssigkeit, der verwandten Diaphragmenmasse. Hat man z. B. billige elektrische Energie zur Verfügung, so wird man auf eine möglichst geringe Spannung keinen besonderen Werth legen, sondern andere Verhältnisse in erster Linie berücksichtigen. In jedem einzelnen Falle müssen besondere Erwägungen angestellt werden, um das wirthschaftlich beste Resultat zu erhalten. Gewöhnlich wird man die Spannung zwischen 2,7 und 4 Volt halten. — Als Anoden kommen wohl nur Bleielektroden in Betracht, die sich sofort mit einer Schicht Bleisuperoxyd bedecken. — Elektrolysirt man saure schwefelsaure Chromlauge ohne Diaphragma, so bemerkt man zwar auch eine oxydirende Wirkung des Stromes, die Ausbeute ist aber kläglich. So gab ein Versuch mit einer schwefelsauren Lösung, die etwa 100 g Chromoxyd im Liter enthielt, zwischen Bleielektroden bei einer Stromdichte von 0,03 Amp. auf 1 qc oder 300 Amp. auf 1 qm eine Stromausbeute von noch nicht 10 Proc. bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar enthielt die Lauge nach Beendigung des Versuches nur etwa 6 g Chromsäure im Liter; also trotz der geringen Concentration der gebildeten Chromsäure schon dieser grosse Verlust. Wählt man die Stromdichte auf der Kathode höher, so kann man natürlich die Ausbeute vergrössern bei gleichzeitig vermehrter Spannung; an eine praktische Verwerthung des Verfahrens ist aber nicht zu denken. Auch Wechsel des Kathodenmaterials führte zu keiner Besserung. — Einen abgeänderten Weg zur Oxydation ohne Diaphragma kann man einschlagen, wenn man die zu oxydirende Substanz gleichzeitig mit in das chromsaure Bad hinzugibt. Darmstädter geht von dem Gesichtspunkte aus, dass die gebildete Chromsäure ihren Sauerstoff sofort an die zu oxydirende Substanz abgibt, so dass die Kathode ihre reducirende Wirkung auszuüben nicht im Stande ist, und die oxydirte Substanz selbst vielfach von der Kathode wenig oder gar nicht verändert wird. Abgesehen von der letzten Annahme muss schon auf Grund der Erfahrung, dass die Wirkung der Oxydationsmittel auf organische Substanzen im Allgemeinen keineswegs momentan ist, sowie auf Grund von Versuchen über die grosse Reductionsfähigkeit der gebildeten Chromsäure, dies Verfahren zum mindesten in vielen Fällen als wenig aussichtsvoll erscheinen. — Bleisuperoxyd oxydirt Chromoxyd zu Chromat, und eine geladene Accumulatorenanode in schwefelsaure Chromlauge gestellt, entladet sich freiwillig, indem sie Lauge oxydirt. Man kann nun die entladene Platte in Accumulatorenschwefelsäure bringen und aufladen, indem man eine Bleiplatte als Kathode benutzt u. s. f. Dadurch, dass man die Platte abwechselnd in der Chromlauge sich entladen lässt und in Schwefelsäure wieder aufladet, wird also die Einschaltung eines Diaphragmas unnöthig gemacht und die Oxydation mit geringer Spannung bewirkt. Leider ist die Methode nicht praktisch verwerthbar, da die Platten bald versagen. — Daraus ergibt sich also das Resultat, dass ein rationelles Verfahren zur elektrolytischen Regeneration von Chromsäure ohne Diaphragmen zur Zeit nicht vorhanden ist, man also

auf diese angewiesen ist. — Formt man eine Platte z. B. aus Sand, Wasserglas und Schwefel in bestimmtem Verhältniss, und brennt die an der Luft getrocknete Platte bei etwa 1000°, so erhält man nach dem Abkühlen eine poröse Masse von nahezu völliger Säurebeständigkeit, die also keine Nachbehandlung mit Säure erfordert; bei der hohen Temperatur haben sich augenscheinlich beständige Silicate gebildet. Durch mehr oder weniger Schwefel kann man die Porosität in bestimmten Grenzen ändern. Ein Uebelstand war, dass schon beim Formen der Platten letztere von zahllosen Luftbläschen durchsetzt waren, die nicht entfernt werden konnten, und dass die gebrannte Platte deswegen förmliche Löcher auf den Oberflächen (und noch mehr an Bruchflächen) zeigte, wodurch die gewöhnliche Durchlässigkeit einen unangenehm hohen Grad erhielt. Durch eine Nachbehandlung liess sich dieser Uebelstand beseitigen: man bringt die Platte in Wasserglaslösung von bestimmter Concentration, der noch ein anderes in Wasser lösliches Salz beigemischt ist, lässt sie sich vollsaugen, trocknet sie und stellt sie dann in eine Säure. Obwohl sich nun durch diese Verbindung mit dem kalten Verfahren thatsächlich die unangenehme Durchlässigkeit ohne in Betracht kommende Erhöhung des elektrischen Widerstandes fortbringen liess, konnten auch diese Platten nicht als brauchbar angesehen werden, denn der Masse mangelte jegliche Plasticität, und die gebrannten Platten waren zwar fest, aber spröde. Sie gaben beim Brennen trotz vorsichtiger Kühlung sehr grossen Bruch und, was das Schlimmste war, die Platten, welche heil aus dem Ofen gekommen waren, zersprangen mitunter von selbst bei ruhigem Stehen, wohl in Folge vorhandener innerer Spannungen. Abgesehen von den nicht unerheblichen Kosten, welche die Herstellung dieser Diaphragmen verursachte, wäre doch die Betriebsunsicherheit in hohem Maasse wieder vorhanden gewesen. — Da in einer chemischen Fabrik ohne zu viel Kosten Platten bei 1000° nur in primitiver Weise gebrannt werden können, so hatte man sich mit Villeroy & Boch in Verbindung gesetzt. — Nachdem nichtplastische Massen sich als ungeeignet erwiesen hatten, ging man zu plastischen über. Die gebrannte Masse besteht im Wesentlichen aus etwa 25 Proc. Al_2O_3 und 75 Proc. SiO_2. Sie ist ausserordentlich säurebeständig; Platten, welche über ein Jahr in einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure gestanden hatten, zeigten nicht die geringste Veränderung. Das Schwierigste war, die Vereinigung von geringem elektrischen Widerstand und von guter Verarbeitung zu finden. Kleine Platten mit geringem Widerstand waren leicht herzustellen, meistens war es aber sehr schwer, aus derartiger Masse grosse Platten oder Gefässe zu bekommen; der Ausfall beim Brennen bezifferte sich theilweise auf geradezu 100 Proc. Jetzt können Villeroy & Boch mit Sicherheit zu jeder Zeit Diaphragmen in der verlangten Grösse liefern. In der letzten Zeit wurden in der Herstellung grosser Stücke noch besondere Fortschritte gemacht. Bemerkenswerth ist, dass die Herstellung der Cylinder verhältnissmässig leicht ist, und es ist nicht zweifelhaft, dass auch noch erheblich grössere

hergestellt werden können. Die Dicke der Platten, bez. Gefässwandungen, schwankt je nach der Grösse etwa zwischen 4 und 7 mm. — Wenn man zwei Elektroden mit einem eingeschalteten Diaphragma von etwa 5 mm Dicke, alle drei von gleicher Grösse, in 10proc. Schwefelsäure von 20°, also in keinen besonders guten Leiter taucht und einen Strom von 0,02 Amp. auf 1 qc oder 200 Amp. auf einen 1 qm hindurchschickt, so wird durch das Diaphragma ein Spannungsverlust von 0,15 Volt verursacht. Bei der Chromsäureanlage beträgt der unter den vorhandenen Verhältnissen durch das Diaphragma bewirkte Spannungsverlust etwa 0,20 Volt; es sind dies Grössen, die nicht mehr ins Gewicht fallen.

Sonstige Verbindungen.

Zur Herstellung von schwefelsäurefreiem Natriumbichromat wird nach Wedekind & Cp. (D. R. P. Nr. 113086) die in der üblichen Weise durch Auslaugen der Schmelze hergestellte Lösung ohne Zusatz von Schwefelsäure so weit eingedampft, bis sich bereits ein beträchtlicher Theil des normalen Salzes in breiigem Zustande abgeschieden hat und eine Probe der darüber stehenden syrupösen Lösung beim Erkalten sofort fest wird. Nun erst versetzt man die Masse mit der berechneten Menge Schwefelsäure von 60 bis 66° B., wobei sich lösliche Natriumbichromatlauge von 1,795 spec. Gew. bildet, während die Gesammtmenge des Sulfates, welches in ersterer bei dieser Concentration völlig unlöslich ist, sich abscheidet und durch sofortige Filtration von der siedenden Lauge getrennt wird. Dieselbe wird nun durch directes Eindampfen in festes schwefelsäurefreies Salz verwandelt. — Man kann auch in der Weise verfahren, dass man zunächst die Lauge in gewöhnlicher Weise mit Schwefelsäure versetzt, die Hauptmenge des Sulfates entfernt und aus der abfiltrirten Lauge, nach dem Eindampfen auf 1,795 spec. Gew. das noch vorhandene Sulfat zur Abscheidung bringt. — Schliesslich lässt sich das Verfahren zur Reinigung schwefelsäurehaltigen Natriumbichromats in der Weise benutzen, dass man letzteres mit so wenig Wasser oder Dampf behandelt, dass eine Lösung von 1,795 spec. Gew. entsteht, bei welcher Concentration das Sulfat unlöslich zurückbleibt.

Grüne, blaue und violette Mineralfarben. Nach A. T. Le Chatelier (D. R. P. Nr. 112761) wurde im Alterthum eine Mineralfarbe aus Kupfer und Kalk hergestellt, von der in Aegypten, Judäa, Italien und Frankreich zahlreiche Proben aufgefunden worden sind. 1889 zeigte Fouqui, dass dieser Körper eine bestimmte krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung $(SiO_2)_4CaOCuO$ ist. Gegenwärtig wird dieses Blau nur in geringem Umfange fabricirt, da seine Herstellung mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Ausserdem wird auch die Verwendbarkeit des Productes dadurch eingeschränkt, dass es in der Hitze unbeständig ist. — Bei der Herstellung dieser blauen Farbe muss

die Erhitzung sehr lange fortgesetzt werden und bei einer ganz bestimmten Temperatur erfolgen, unterhalb welcher die Bildung des Blaus nicht eintritt, während oberhalb derselben sofort Zersetzung erfolgt. Endlich müssen Kalk, Kupfer und alkalische Flussmittel in bestimmtem Verhältniss verwendet werden, da sonst die Bildung des Blaus überhaupt verhindert wird. — Es ist nun gelungen, Bedingungen zu ermitteln, die für die Bildung eines Baryt- und Strontianblau günstig sind, und es hat sich dabei ergeben, dass das Barytblau in Bezug auf Farbenton, Schnelligkeit der Bildung und Beständigkeit vollkommen vom Kalkblau verschieden ist. Ausserdem hat sich gezeigt, dass auch violette Verbindungen erhalten werden können, welche von der Kalkverbindung verschieden sind und krystallisirten Verbindungen der Formeln

$(SiO_2)_2BaOCuO$, $(SiO_2)_3BaOCuO$ und $(SiO_2)_4BaOCuO$

entsprechen. — Im Allgemeinen erhält man bei der Darstellung das Violett im Gemisch mit dem nicht krystallisirten Blau, welches Verbindungen entspricht, die sich hauptsächlich der Formel $(SiO_2)_4BaOCuO$ nähern oder einen noch höheren Gehalt an Kieselsäureanhydrid besitzen. — Als Ausgangsmaterialien dienen im Wesentlichen Quarzsand, eine geeignete Baryumverbindung (Carbonat, Hydroxyd, Superoxyd, Silicat, Nitrat u. s. w.) und eine Kupferverbindung (Oxyd, Carbonat, Silicat, Nitrat u. s. w.). Gegebenenfalls können noch Flussmittel, wie Glas, Natrium- oder Kaliumcarbonat, Natrium- oder Kaliumsilicat, hinzugefügt werden, um die Reaction zu erleichtern und die Dichtigkeit des Productes zu erhöhen. Ebenso können Thon, Kaolin, Porzellan, Steinzeug oder Steingutmasse hinzugesetzt werden, um das ursprüngliche Gemisch plastisch zu machen und das Formen desselben zu erleichtern. — Das Verhältniss dieser verschiedenen Bestandtheile zu einander kann in weiten Grenzen verändert werden, ohne dass die Bildung des Blaus und des Violetts beeinträchtigt wird, doch ändern sich gleichzeitig die Bedingungen für die Erhitzung und auch der Farbenton wird ein anderer.

Beispiel 1. Ein inniges fein gemahlenes Gemisch von

30 Th. Kieselsäureanhydrid,
49 „ Baryumcarbonat,
20 „ Kupferoxyd,

entsprechend der Formel $(SiO_2)_2BaNCuO$, wird eine Stunde auf 1050° erhitzt und liefert ein sehr ergiebiges violettstichiges Blau, dessen Ton sehr von dem des mittels Kalk erhaltenen Blaus abweicht. Das Product bleibt pulverförmig.

Beispiel 2. Ein Gemisch von

375 Th. Kieselsäureanhydrid SiO_2,
265 „ Baryumcarbonat $BaCO_3$,
70 „ Kupferoxyd CuO,
42 „ Natriumbicarbonat $NaHCO_3$,

entsprechend der Formel $(SiO_2)_{250}(CuO)_{35}(BaO)_{55}(Na_2O)_{10}$, wird, ohne dass ein feines Pulvern oder inniges Mischen der Bestandtheile nöthig

wäre, bei gegen 1200° geschmolzen und dann noch eine Stunde auf 1000° gehalten. Man erhält ein sehr reines Blau, welches den schönsten Kalkblaus ähnlich ist. Die Masse ballt sich zwar etwas zusammen, lässt sich aber ziemlich leicht zerreiben. Lässt man die bei 1200° erhaltene Schmelze schnell an der Luft abkühlen, ohne von Neuem zu erhitzen, so entsteht eine blaue Schmelze mit gelbem Stich und von grosser Härte. — Ein Gemisch aus

75 Th. Kieselsäureanhydrid,
54 „ Baryumcarbonat,
18 „ Kupferoxyd,
15 „ weissem Thon,

entsprechend der Formel $(SiO_2)_{270}(Al_2O_3)_{10}(BaO)_{55}(CuO)_{45}$, ist genügend plastisch, um sich formen zu lassen, und liefert nach der Erhitzung eine violette poröse Masse.

Beispiel 4. Wenn man ein ebenfalls plastisches Gemisch aus

250 Th. Barytblau,
50 „ blauem Glas,
50 „ weissem Thon,

bei welchem das Barytblau aus

600 Th. Kieselsäureanhydrid,
382 „ Baryumsuperoxyd,
120 „ Kupferoxyd,
240 „ Natriumbicarbonat

durch Erhitzen auf 950 bis 1000° erhalten wird, während das blaue Glas aus

120 Th. Kieselsäureanhydrid,
12 „ Kupferoxyd,
40 „ Natriumcarbonat

durch Erhitzen bis zum Schmelzen entsteht, nochmals erhitzt, so erhält man ein Product der mittleren Zusammensetzung

76 Th. Kieselsäureanhydrid,
6 „ Aluminiumoxyd,
22 „ Kupferoxyd,
35 „ Baryumoxyd,
14 „ Natriumoxyd,

entsprechend der Formel $(SiO_2)_{170}(Al_2O_3)_{30}(CuO)_{33}(BaO)_{33}(Na_2O)_{33}$.

Man erhält aus diesem Gemisch beim Erhitzen auf 920° eine dichte, halbverglaste tiefblaue Masse. — Aehnliche Mischungen können mit zahllosen Abänderungen je nach dem zu erreichenden Zweck vorgenommen werden. Man erhält z. B. verglaste Massen oder nicht verglaste Fritten, deren Farbenton von Blassblau bis Dunkelblau geht, durch Zusatz von Kalk, Magnesia, Strontian, Thonerde, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd oder Glaskörpern, wie Krystallglas, weisses Glas in je nach dem gewünschten Ton verschiedenen Verhältnissen, oder durch Abänderung der Erhitzungstemperatur. — Der Farbton ist kräftig und

je nach der angewendeten Mischung und den Erhitzungsbedingungen verschieden, von Grün über Blau bis zum Violett gehend. Endlich sind die Producte beständig, so dass sie sehr verschieden zusammengesetzten Grundmassen zugesetzt werden können, ohne dass die Farbe zerstört wird. Unter Anderem können die violettblauen Barytfarben zur Herstellung von Malfarben aller Art, wie Oelfarben, Wasserfarben, Leimfarben u. s. w., ferner zur Färbung der Scherben von Thonwaaren, der Gläser und halbverglasten Massen und zur Herstellung von Glasuren auf Thonwaaren aller Art benutzt werden.

Zur Reduction von Bleiglätte zu Bleisuboxyd mittels Wassergas will G. Bischof (D. R. P. Nr. 107 625) einen Apparat mit Rührwerk verwenden.

Zur Herstellung von Eisenoxyd und anderen Metalloxyden werden nach Schröder & Stadelmann (D. R. P. Nr. 113 706) die Krystalle des betreffenden schwefelsauren Salzes unter hohem Druck zu Ziegeln gepresst und diese während einiger Tage der Einwirkung trockener atmosphärischer Luft ausgesetzt, wodurch sie so erhärten, dass sie beim Anschlagen hell erklingen. Die klingend harten Ziegel werden in einem Röstofen einer Temperatur ausgesetzt, welche je nach der gewünschten Nüance zwischen 600 bis 1200° schwankt. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass das stark zusammengepresste Salz die Eigenschaft, in seinem Krystallwasser zu schmelzen und zu zerfliessen, verloren hat. Bei weiterem Erhitzen verändert der Ziegel seine Form nur unwesentlich und brennt allmählich ganz gleichmässig zu einem sehr porösen Eisenoxydstein durch. Auf diese Weise erhält man eine Farbe von angeblich unerreichter Zartheit.

Zur Herstellung von Eisenoxydsulfat mischt man nach O. Meurer (D. R. P. Nr. 110 681 u. 114 392) 200 k Schwefelkies mit 40 k schwefelsaurem Natrium und 20 k Kohle. Die Mischung wird in der Muffel bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man die Masse zum Zerfallen an die Luft und unterwirft sie dann der Selbstoxydation, indem man die Masse in dünner Schicht in passenden Räumen ausbreitet. Nachdem die Selbstoxydation beendet ist, laugt man die Masse aus und gewinnt aus der Lösung das Eisenoxydsulfat. Die Beendigung der Selbstoxydation kann man am Aufhören des Erglühens in der Masse erkennen.

Verfahren zur Darstellung schwarzer Erdfarben von O. Wentzky (D. R. P. Nr. 108 789) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Lehm oder andere natürliche eisenhaltige Erden mit Schwefel unter Luftabschluss erhitzt. Man bringt Lehm mit etwa 5 Proc. Schwefel zusammen in einen Tiegel, schliesst diesen durch einen Deckel und erhitzt. Die Erhitzung muss so lange fortgesetzt werden, bis die Hitze gleichmässig über den ganzen Tiegel vertheilt ist. Unter dem Einfluss der Hitze und des Schwefels färbt sich alsdann die ganze Masse schwarz. Die erhaltene schwarze Masse ist so lange unter Luftabschluss zu halten, bis sie erkaltet ist; sie liefert alsdann eine allen Anforderungen

entsprechende schwarze Erdfarbe. — Ein grösserer Schwefelzusatz hat keinen Einfluss auf das Endresultat. Selbstredend empfiehlt es sich, den Lehm vor dem Erhitzen mit Schwefel zu schlemmen, zu trocknen und fein zu mahlen. Aehnlich wie Lehm verhalten sich auch andere eisenhaltige Erden, wie z. B. Ocker, Siennaerde, Bolus, Umbra, Grünerde u. s. w. Je nach dem Ausgangsproduct erhält man schwarze Erdfarben von verschiedenem Ton; so ergibt Lehm, auch Ocker, eine grauschwarze Nüance, während aus Bolus und Siennaerde ein mehr braunschwarzes Product entsteht.

Herstellung von Zinnoxyd. Nach Angabe der Elektricitätsgesellschaft Gelnhausen (D. R. P. Nr. 116 758) ist eine völlige Oxydation eines Metalltheilchens nur dann zu erwarten, wenn die Feinheit dieses Theilchens derart gross ist, dass die bei einmaligem Durchgang des letzteren durch die heisse Luft oder dgl. entstehende Oxydschicht überall bis zum Mittelpunkt des Metalltheilchens reicht. Sobald dieses beobachtet wird, ist die Oxydation unter allen Umständen vollkommen, d. h. es bleibt nicht der geringste metallische Kern. Es kann demnach eine vollkommene Oxydation auch von Zinn bei einmaliger Behandlung erzielt werden, wenn man diese Bedingung beobachtet und dem Zinn eine diesem Zweck und seinem Verhalten entsprechende höchst feine Vertheilung gibt bez. es in Staubform verwendet. Hier ist nun zu beachten, dass die Stärke der bei einmaliger Oxydation entstehenden Zinnoxydschicht höchstens 0,05 mm beträgt, woraus sich ergibt, dass die Stärke bez. der Durchmesser eines Zinnstaubtheilchens höchstens 0,1 mm betragen darf. Es ist dies die obere Grenze für die staubförmige Zertheilung des Zinns, über welche hinaus eine vollkommene Oxydation bei einmaliger Behandlung nicht mehr erzielbar ist. Wenn das Zinn als Staub in eine Flamme von genügend hoher Temperatur oder in genügend hoch erhitzte Luft eingeführt wird, was z. B. mit Hilfe eines Luftstrahles geschehen kann, so tritt in kürzester Zeit eine durch und durch gehende Umwandlung jedes einzelnen Zinnstäubchens in Oxyd ein, ohne dass der geringste metallische Rückstand verbleibt.

Untersuchung von Polierroth. Nach A. Munkert (Z. angew. 1900, 593) kommt bei den Eisenoxydfarben hauptsächlich der Farbton, der Glanz des Tones, die Feinheit der Mahlung, die Deckkraft, die Dauerhaftigkeit des Anstriches u. s. w. in Betracht. Bei einem Schleif- und Poliermittel spielt aber die Härte und der Feinheitsgrad des Fabrikats je nach Beschaffenheit des zu bearbeitenden Materials eine so hervorragende Rolle, dass für manche Zwecke das Polierpulver den höchsten Grad der Feinheit und Zartheit auf weisen muss. — Zur Untersuchung von Polierroth werden 2 g längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, nach erfolgter vollständiger Lösung des Eisenoxyds die Masse zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Säure aufgenommen und von der ungelöst bleibenden Mineralsubstanz abfiltrirt. Von dem 250 cc betragenden Filtrat finden 50 cc nach Ausfällung des Eisens mit Ammo-

niak zur Bestimmung der Schwefelsäure und weitere 50 cc zur Ermittelung von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia Verwendung. Zur Bestimmung des Kupfers zersetzt man 10 g Substanz mit concentrirter Salzsäure, filtrirt von der unlöslichen Mineralsubstanz ab und reducirt die Eisenchloridlösung bei Säureüberschuss durch unterphosphorigsaures Natrium; das Kupfer wird hierauf mittels Schwefelwasserstoff zur Abscheidung gebracht und auf elektrolytischem Wege bestimmt. Bei der Untersuchung eines Schleif- oder Polierpulvers muss das Material direct ohne weitere vorhergehende Zerkleinerung durch Säuren zersetzt werden. Der so gewonnene säureunlösliche Rückstand von heller oder dunklerer Farbe enthält meist etwas lösliche Kieselsäure, welche man durch eine Lösung von kohlensaurem Natron wegschaffen kann. Die mikroskopische Prüfung gibt nun einen werthvollen Aufschluss über die Art und Beschaffenheit der mineralischen Beimengungen, häufig auch über die Fabrikationsmethode des Materials. — Bei der vergleichenden mikroskopischen Untersuchung der Rückstände von den (nachstehend) untersuchten drei Proben konnte man neben staubig feinen Theilchen, helle Glimmerblättchen, schwarze opake und doppelt brechende farblose Körnchen (Quarz und Feldspath) von verschiedenster Korngrösse deutlich erkennen. Bei einer der Proben bildete der Rückstand ein hellbraunes, aus glänzenden Glimmerblättchen bestehendes zartes Pulver. — Die Untersuchung von drei Sorten Polierroth verschiedener Herkunft ergab:

	I	II	III
Fe_2O_3	83,50	93,65	88,73
Al_2O_3	1,40	0,49	—
MgO	0,13	0,19	0,14
CuO	0,24	—	—
SO_3	2,44	2,24	2,31
H_2O	1,59	1,07	3,86
Säureunlösl. Rückstand	10,73	2,31	4,81

In Anbetracht des verhältnissmässig hohen Preises von Polierroth, der bekanntlich nicht durch den Werth des Materiales an sich, sondern durch die Herstellungskosten bedingt wird, ist ein möglichst hoher Gehalt an Eisenoxyd zu fordern und eine nachweisbar absichtliche Zumischung fremder Stoffe stets zu beanstanden.

Verfahren zur Gewinnung von Borsäure geschieht nach Douilhet & Cp. (D. R. P. Nr. 110421) durch Einwirkung von Chlorammoniumlösungen auf die natürlichen Borate, so dass beim Kochen der zweckmässig calcinirten Borate mit der Chlorammoniumlösung Antheile der Flüssigkeit entnommen, aus diesen durch Abkühlung die Borsäure abgeschieden und die Mutterlaugen in den Betrieb zurückgeführt werden, um den ungestörten Verlauf der Reaction im Sinne der Zerlegung der Borate und des Chlorammoniums zu ermöglichen und die Umkehrung der Reaction durch Einwirkung der freien Borsäure auf die entstandenen Chloridlaugen zu verhindern. Das Verfahren beginnt mit

dem Kochen des Chlorammons mit den Boraten. Dabei wird die praktisch undurchführbare starke Verdünnung dadurch ersetzt, dass Antheile der Flüssigkeit aus dem Kreislauf der Reaction entfernt und zwecks Ausscheidung der Borsäure abgekühlt werden, die Mutterlaugen der Borsäure werden in den Betrieb wieder zurückgeführt. Auf diese Weise wird erreicht, dass zu keiner Zeit in der Kochflüssigkeit genügend Borsäure vorhanden ist, um den kritischen Punkt, bei welchem die Reaction umkehrt, zu erreichen, so dass die Hauptreaction sich ebenso, wie bei dem Zustande grösster Verdünnung, in der stets gleichen Richtung zu Ende führen lässt, und eine vollkommene Zersetzung der behandelten borsauren Salze herbeigeführt wird. Es ist ferner zu bemerken, dass es vortheilhaft für diese Reaction ist, die natürlichen Borate vor ihrer Anwendung zu calciniren. Die Reaction des Ammoniumchlorids auf die Borate ist sodann um vieles erleichtert und geht mit grösserer Geschwindigkeit vor sich.

Zur Herstellung von leichtlöslichem Alkalisilicat mischt man nach Henkel & Cp. (D. R. P. Nr. 108400) eine concentrirte wässerige Wasserglaslösung, gleichviel ob dieselbe einen mehr oder minder hohen Gehalt von Natron oder Kali hat, mit gepulvertem Natron- oder Kaliwasserglas und erwärmt das Gemenge längere Zeit hindurch auf eine höhere Temperatur. Dieselbe beträgt etwa 80 bis 120°. Je höher die Temperatur gehalten wird, um so rascher geht der Umwandlungsprocess vor sich und umgekehrt. Das flüssige Wasserglas wird von dem festen aufgenommen und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu harten Kuchen, welche nach Bedarf zu kleineren Stücken oder zu Pulver zermahlen werden können. In der Praxis wird man gewöhnlich in der Weise vorgehen, dass man sofort bei Herstellung des flüssigen Wasserglases, welche ja durch Auflösen von festem Wasserglas vermittels heissen Wassers oder Dampfes geschieht, in die noch heisse Wasserglaslösung das feste unlösliche Wasserglas einträgt. Das flüssige Wasserglas wird von dem festen aufgesaugt, und beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen von leicht löslichem Wasserglas. Sowohl beim Mengen wie auch beim späteren Zerkleinern können dem Silicat noch andere Stoffe zugesetzt werden, soweit diese keinen schädlichen Einfluss bei der praktischen Verwendung des Gemenges ausüben, z. B. Sägemehl, Torfstreu, Magnesia u. dgl.

Herstellung von Fluornatrium. Nach Rickmann & Rappe (D. R. P. Nr. 110250) lässt sich die Ueberführung des Kieselfluornatriums in Fluornatrium schon durch einfaches Erhitzen eines trockenen Gemisches von Kieselfluornatrium und Soda leicht und vollständig ausführen. Hierbei entsteht gleichzeitig das leicht auswaschbare Kieselsäureanhydrid:

$$Na_2SiF_6 + 2Na_2CO_3 = 6NaF + SiO_2 + 2CO_2.$$

Die Verarbeitung von Monacitsand besprach Saquard auf dem Pariser Congress (Z. angew. 1900, 792). Analysen ergaben:

	I	II	III	IV	V
Glühverlust	—	0,15	—	4,80	0,43
Kieselsäure SiO_2 . . .	3,85	0,70	0,30	6,50	38,28
Phosphorsäure P_2O_5 . .	21,40	25,93	—	Spuren	—
Zinnoxyd SnO_2 . . .	0,15	—	—	—	—
Thonerde Al_2O_3 . . .	1,32	Spuren	—	1,30	19,34
Kalk CaO	0,83	0,77	—	—	0,51
Magnesia MgO	0,11	0,08	0,57	0,62	7,62
Eisenoxyd Fe_2O_3 . . .	4,75	0,46	14,4 FeO 21,6 Fe_2O_3	76,35	32,36
Uranoxyd U_3O_4 . . .	Spuren	—	—	—	—
Manganoxydul MnO . .	Spuren	—	—	3,90	2,37
Tantalsäure TaO_2 . . .	7,80	—	—	1,10	—
Titansäure TiO_2 . . .	4,46	0,30	59,75	1,70	—
Zirconiumoxyd Zr_2O_3 . .	0,98	—	—	—	—
Yttriumoxyd Yt_2O_3 . .	1,20	0,58	—	—	—
Oxyde des Ce, Di, La M_2O_3	48,25	62,34	3,80	4,20	—
Thoriumoxyd ThO_2 . .	4,62	6,52	—	—	—
Unangegriffenes . . .	1,54	0,48	—	—	—

**Sand II stammt aus Nord-Carolina. Sand III enthält Titaneisen.
Sand IV enthält ein Eisenerz. Sand V enthält Granat.**

Zur Trennung der seltenen Erden wird der feingemahlene Monacitsand zunächst mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, darnach die gebildeten Sulfate und die frei gewordene Phosphorsäure in einen Ueberschuss von kaltem Wasser gebracht, aus der Lösung die Oxalate abgeschieden; so gelingt es mindestens 70 Proc. des vorhandenen ThO_2 zu erhalten. Die Rückstände nach der Behandlung der Monacitsande zur Gewinnung des Thoriums werden zur Abscheidung der verschiedenen seltenen Erden einer weiteren Behandlung unterworfen. Es gelang auch, annähernd den ausbringbaren Gehalt an Oxyden der einzelnen seltenen Erden im Monacitsande zu ermitteln:

Thoriumoxyd	4,60 Proc.
Ceriumoxyd	20 bis 25
Lanthanoxyd	15
Praseodymoxyd	1
Neodymoxyd	3 bis 4
Samariumoxyd	0,5 bis 2
Gadoliniumoxyd weniger als . .	0,5
Ytterorde	1,5

Aus den Analysenresultaten ist zu ersehen, dass der Monacitsand die sämmtlichen bis jetzt näher bekannten seltenen Erden enthält. Des weiteren haben diese Arbeiten zur Gewissheit gebracht, dass der früher als Didym angesprochene Körper drei Bestandtheile enthält, nämlich Neodym, Praseodym und Samarium, wie dies schon Auer von Welsbach angegeben hatte.

Auerstrumpf. W. Nernst und E. Bose (Phys. Zft. 1900, 289) zeigen, dass der Masse des Auerstrumpfes nicht, wie Bunte es

gefunden zu haben glaubte, das Emissionsvermögen des „schwarzen" Körpers zukommt, sondern dass eine durchaus selective Emission vorliegt. Es zeigt sich nämlich, dass ein Auerstrumpf sich zwar im gelben bis violetten Theile des Spectrums sehr nahe normal verhält, dagegen im Roth eine viel schwächere Emission aufweist, als dieselbe einem schwarzen Körper eigen sein müsste, welcher im Gelb bis Violett dieselbe Emission zeigt. Ferner wurde durch Messung der Emission bei gleicher Temperatur ein Mal bei Heizung durch die Flamme, ein anderes Mal bei Heizung durch einen elektrischen Strom, festgestellt, dass die Emission von der Heizart unabhängig ist. Hieraus ergibt sich, dass nicht eine besondere katalytische Wirkung des Auerstrumpfes die Ursache der höheren Oekonomie des Auerlichtes ist, wie dies angenommen worden ist. Somit haben wir es bei der Strahlung der seltenen Erden mit einer reinen Wärmestrahlung zu thun. Da die Masse des Auerstrumpfes wenig rothes Licht und wegen der fallenden Tendenz der Curve wohl auch wenig ultrarothe Strahlen aussendet, also gerade in dem Theil des Spectrums, in welchem sonst die Hauptwärmeemission liegt, wenig Energie abgibt, so vermag der Strumpf vollkommen die hohe Temperatur der Flammengase anzunehmen und in Folge dessen auch relativ viel Licht auszusenden. — E. Baur (Z. angew. 1900, 1055) spricht sich ähnlich aus.

Magnesiumsuperoxyd. Von verschiedenen Seiten wird festgestellt, dass die von der Vitafer-Gesellschaft (Oppermann) als Heilmittel für alle Krankheiten angepriesenen, mit verschiedenen Stoffen, wie Brausepulver, Borsäure u. dgl., gemischten Magnesiumsuperoxydpräparate kein Magnesiumsuperoxyd enthalten und als heilkräftig nicht zu erachten sind. — Auf Bestellung wurde an M. Vertun und O. Mayer (Chemzg. 1900, 809) am 23. Aug. 1900 von der Vitafer-Gesellschaft ein weisses Pulver als „reines Magnesiumsuperoxyd" übersandt. Die Untersuchung ergab: Prüfung auf activen Sauerstoff: negativ. Auf Zustand von Salzsäure entstand starke Gasentwickelung, die als Kohlensäure erkannt wurde. Die quantitative Untersuchung ergab für die Zusammensetzung des Pulvers folgende Werthe:

Basisch kohlensaure Magnesia ($Mg[OH]_2[MgCO_3]_3 + 4H_2O$)	96,36 Proc.
Wassergehalt (bei 100°)	3,26
Eisen und Thonerde ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$)	0,52
Kalk (CaO)	Spuren

Dadurch ist bewiesen, dass das angeblich reine Magnesiumsuperoxyd der Vitafer-Gesellschaft unreines basisches Magnesiumcarbonat darstellt. Da die Gesellschaft ihr Magnesiumsuperoxyd nach einem patentirten Verfahren herstellt (D. R. P. Nr. 107 231, J. 1899, 456), so lag die Annahme nahe, dass dieses Verfahren seine Aufgabe vielleicht nicht erfülle und es dadurch der Gesellschaft unmöglich gemacht sei, haltbares Magnesiumsuperoxyd herzustellen. Versuche bestätigten dieses [1]. (Vgl. Chemzg. 1900, 837 u. 966.)

1) Mayer und Vertun bemerken dazu: Der Chemiker Dr. Oppermann hat also ein seinem Zwecke nicht entsprechendes Patent erworben und dieses, mit

Baryumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd besprach Bloche auf dem Pariser Congress. Die Schwierigkeit der Fabrikation des Baryumsuperoxydes liegt in der Herstellung von möglichst reinem Baryt und in der vollständigen Umwandlung desselben in Baryumsuperoxyd. Das aus Baryumnitrat hergestellte Superoxyd enthielt ursprünglich etwa 80 Proc. Das erste Ausgangsproduct ist der Witherit. Es sind auch zahlreiche Versuche mit Baryumsulfat angestellt worden; es erwies sich aber immer als nöthig, den Process über das Nitrat zu führen. Der Witherit wird in das Nitrat übergeführt und der am Schluss des Processes erhaltene fast reine Baryt wird hierauf der Oxydation unterworfen. Seit 1887 bis 1888 erzeugte man in Frankreich das Baryumsuperoxyd mit 82 Proc. In den darauffolgenden Jahren waren die Bemühungen darauf gerichtet, den Process durch Abänderung der Oefen in der Weise zu verbessern, dass es gelang, ein Superoxyd mit 92 Proc. herzustellen. Behufs Verwerthung der im Ofen sich ansammelnden Gase (Stickstoffperoxyd, Stickstoff und Sauerstoff) gewann man durch Absorption des Stickstoffperoxydes käufliche Salpetersäure, und gelang es auf diese Weise, 30 Proc. desselben nutzbar zu machen. — In Folge der Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd hat die Fabrikation des Baryumsuperoxydes an Bedeutung beträchtlich zugenommen. Frankreich erzeugt derzeit 800 bis 1000 t. Die anfänglich gehegte Hoffnung, das Baryumsuperoxyd in der Glasfabrikation anwenden zu können, erwies sich als trügerisch. — Das Wasserstoffsuperoxyd wird in einer Menge von 2000 bis 3000 t erzeugt. Es wird mit 20, 30 und 40 Vol.-Proc. Sauerstoff hergestellt und erleidet selbst bei grösseren Transporten keine merkliche Zersetzung. Demgemäss ist der Transport selbst im warmen Klima leicht durchführbar. Angewendet wird das Wasserstoffsuperoxyd in der allgemeinen Hygiene; es ist als Antisepticum wegen seiner Ungefährlichkeit sehr geschätzt. Auch in der Bleicherei findet es Verwendung; heute wird es nicht nur zum Bleichen von Luxusgegenständen, wie Straussenfedern u. dgl., angewendet, sondern man bedient sich desselben auch in der Textilindustrie zum Bleichen des Strohes, weiter der Korallen, der Perlen und der Perlmutterschalen. (Z. angew. 1900, 792.)

Zur Herstellung von Natriumsuperoxydhydrat lässt de Forcrand (C. r. 129, 1246) eine concentrirte Natriumsuperoxyd-

---

einem Kapitalisten vereint, scrupellos auf Kosten und zum Schaden vieler Kranker ausgebeutet. Die schwindelhafte Gründung der Vitafer-Gesellschaft ist demgemäss nur durch Ertheilung eines seiner Aufgabe nicht entsprechenden Patentes möglich gewesen.

Wir möchten daher die Gelegenheit nicht verstreichen lassen, mit allem Nachdruck darauf hinzuweisen, dass das Kaiserl. Patentamt eines eigenen und chemischen Laboratoriums dringend und eiligst bedarf. Denn wäre das Kaiserl. Patentamt in der Lage, im eigenen Laboratorium die Anmeldungen auf ihren Werth und ihre Richtigkeit praktisch nachprüfen zu können, anstatt sich auf theoretische Erwägungen und ausserhalb eingeholte Gutachten beschränken zu müssen, so wäre das D. R. P. Nr. 107 231 jedenfalls nicht ertheilt worden und der Heilschwindel der Vitafer-Gesellschaft unmöglich gewesen.

lösung (1:4) bei 40° verdampfen; steigt die Temperatur über 40°, so tritt schnelle Zersetzung unter Aufbrausen ein. Man erhält eine reichliche Krystallabscheidung, wenn man auf 0° abkühlt; es sind kleine perlmutterglänzende Blättchen. Dieses Hydrat, dessen Analyse nicht immer auf $8H_2O$ stimmte, hielt sich während mehrerer Monate unverändert, wenn es nur nicht über 30° warm gehalten wurde. Auch die ermittelte Bildungswärme des Hydrats deutet auf seine grosse Beständigkeit hin; es kann daher mit dem Baryumsuperoxydhydrat $BaO_2 . 8H_2O$ verglichen werden. — In Folge der bequemen Darstellungsweise und guten Haltbarkeit eignet sich dieses Hydrat zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxydlösungen. Löst man die Krystalle in der berechneten Menge Salzsäure (36,5 g HCl in 200 cc Lösung), so gewinnt man ohne Gasentwickelung eine neutrale, klare Wasserstoffsuperoxydlösung mit 19 bis 20 Proc. H_2O_2. Der Procentgehalt geht allerdings durch die Gegenwart von NaCl allmählich ein wenig herunter, da aber die Krystalle des Natriumsuperoxydhydrats bei gewöhnlicher Temperatur haltbar sind, so kann man sich jeder Zeit schnell eine hochprocentige Wasserstoffsuperoxydlösung bereiten.

Natriumsuperoxyd als Frachtgut bespricht Häpke (Chemzg. 1900, 753). In Kobe, der Hafenstadt von Hiogo auf Japan, löschte am 25. April d. J. der Reichspostdampfer des Norddeutschen Lloyd „Preussen“, Kapitän Heintze, die Ladung in ein längsseit liegendes Leichterschiff. Unter den Stückgütern befanden sich neun in Antwerpen an Bord genommene Holzkisten, die im Schiffsmanifest als „Chemikalien“ enthaltend bezeichnet waren. Beim Absetzen der beiden ersten Kisten explodirte eine derselben mit furchtbarem Knall, wobei die hervorschiessenden mächtigen Flammen die bereits übernommene Ladung des Leichters in Brand setzten und Alles in Feuer und Rauch hüllten. Durch die Dampfspritze der „Preussen“, sowie durch ein zufällig in der Nähe liegendes Wasserboot konnte das Feuer zwar bald gelöscht werden, indessen war die Ladung des Leichters durch Feuer und Wasser verdorben. Die Gewalt der Explosion hatte auch die beim Löschen der Ladung thätigen 5 japanischen Arbeiter zu Boden geworfen und furchtbar zugerichtet. Von dem sofort abgeschleppten Fahrzeuge wurden die Leute ans Land gebracht und dem Hospitale übergeben. Einer der Verletzten erlag am anderen Tage den Brandwunden und ein zweiter starb kurze Zeit später. Die Kisten waren äusserlich nur mit einer Ladungsmarke und dem Bestimmungshafen versehen; eine Bemerkung „feuergefährlich“ war weder auf den Kisten noch in dem Connossement enthalten, da der Kapitän sie sonst nicht an Bord des Postdampfers genommen hätte. — Die Kisten entstammten der elektrochemischen Fabrik „Natrium“ in Rheinfelden und waren an eine bekannte Firma in Japan adressirt. Von den 8 übrigen Kisten zeigten zwei „Leckage“ und wurden von einem analytischen Chemiker der englischen Firma Thompson in Kobe auf ihren Inhalt untersucht. Jede Kiste enthielt sechs Zinkbüchsen, jede mit 20 Pfund eines gelblich-weissen Pulvers gefüllt. Auf einer Büchse hatte sich der Deckel gelüftet, auf einer anderen war die Oeffnung aufgebrochen, und der Inhalt fand sich durch die ganze Kiste zerstreut. Selbst die übrigens sehr dünne Zinkbekleidung der Innenseite war angegriffen und theilweise zerfressen. Sie zeigte in schwarzem Farbendruck die Warnung: „Natriumsuperoxyd. Trocken und gut verschlossen zu halten. Explodirt nicht von selbst, darf aber nicht mit entzündlichen Stoffen in Berührung gebracht werden. Es ist mit einem Metalllöffel herauszunehmen. Es darf nicht verschüttet werden. Es ist vor Nässe zu bewahren. Vorsicht!“ In französischer Sprache war hinzugefügt: „Vor Dunst und Dampf zu bewahren“. — Nach den vorliegenden Acten heisst es im Bericht des erwähnten englischen Experten: „Das Pulver ist ein sehr unbe-

ständiger Körper von stark alkalischer Reaction. Bei einem Versuch gaben 10 g desselben, mit 1 cc Wasser befeuchtet, eine Hitze von 128,3°". In Folge der Leckage und des feuchten Wetters beim Löschen trat Regenwasser an das Salz, verursachte durch Zersetzung die hohe Temperatur und ungeheure Expansion der Gase, die unter Explosion an der Luft verbrannten. Ausser der gänzlich verkohlten Holzkiste war keine Spur eines Rückstandes geblieben.

Die Gesundheitsschädigungen durch doppeltchromsaures Kali in Fabriken von Sicherheitszündhölzern besprach Wodtke (V. gerichtl. Med. 18, 324). Die drei hinterpommerschen Zündholzfabriken mit einer Tagesproduction von 75 bis 80 Millionen Sicherheitszündhölzer haben einen Jahresverbrauch von 13 bis 140 hk Kaliumbichromat. Das Chromat wird in einer Menge von 3 bis 6 Proc. der Zündmasse zugesetzt; in einem Zündholzköpfchen ist etwa 0,5 mg davon enthalten. Bei der bekannten Giftigkeit der Chromate verdienen die schwedischen Zündhölzer die Bezeichnung „giftfrei" keineswegs. — In gewerbliche Berührung kommen die Arbeiter in den Zündholzfabriken mit dem Bichromat beim Vermahlen desselben, beim Bereiten der Zünd- und Tunkmasse, beim Tunken der Hölzer und schliesslich beim Einschachteln der letzteren. — In einer der hinterpommerschen Fabriken wurden unter insgesammt 84 Arbeitern und Arbeiterinnen bei 8 Durchlöcherungen der Nasenscheidewand, bei 5 Geschwürflächen auf derselben aufgefunden, somit 13 acute Erscheinungen, und bei 4 Narben, welche eine frühere Erkrankung anzeigen. Aehnliche, jedoch etwas günstigere Beobachtungen wurden in den beiden anderen Fabriken gemacht. Wodtke hält die beschriebenen Erscheinungen für Folgezustände der Chromatwirkung. Zu ihrer Verhütung wird man versuchen müssen, auf die Chromate in der Zündholzfabrikation zu verzichten und z. B. Barytsalze an deren Stelle zu setzen.

Kohlensäure und Sauerstoff.

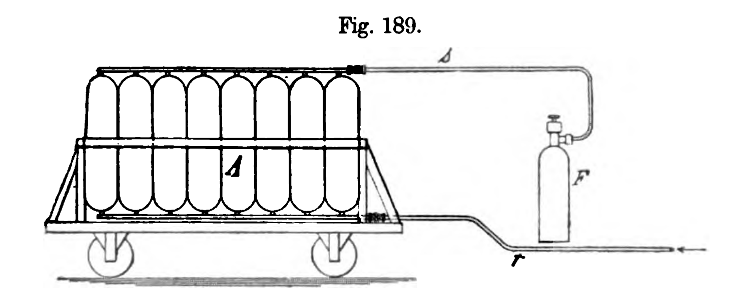
Verfahren zur Zerlegung von Gas- und Dampfgemischen der Kaliwerke Aschersleben und K. Kubierschky (D. R. P. Nr. 107 504). Die Trennung von Gasgemischen soll durch Absorption unter Druck und Kälte und nachherige Druckentlastung bez. Temperaturerhöhung erfolgen. Um eine schärfere Zerlegung der Gasgemische und eine Regeneration der Löseflüssigkeit herbeizuführen, wird die zur Absorption bereits benutzte Flüssigkeit bei niederem Druck und erhöhter Temperatur im Gegenstrom mit Rohgas behandelt. In Folge des ausserordentlich niedrigen Partialdrucks des Rohgases gibt die Löseflüssigkeit noch die Hauptmenge des bei hoher Temperatur und niedrigem Druck nach der vorhergehenden Absorption gelöst gebliebenen Gases an das Rohgas ab, wodurch dieses für die folgende Absorption geeigneter gemacht wird, während die Löseflüssigkeit selbst für eine erneute Absorption dadurch regenerirt wird.

Trennung von Gasgemischen durch Absorption. Nach H. Blau (D.R.P. Nr. 107 983) soll der Absorptionsapparat dazu dienen, unter Berücksichtigung des Dalton'schen Gesetzes, nach welchem sich Gasgemische in einer Flüssigkeit in einem Verhältniss lösen, welches sich aus den Producten der Absorptionscoëfficienten und des Partialdrucks der einzelnen Gase ergibt, eine Trennung von Gasgemischen durch Absorption unter Druck und Entgasung durch Druckreduction im continuirlichen Betriebe zu bewirken. Dies geschieht in der Weise,

dass die zur Absorption gelangenden Gase und die Absorptionsflüssigkeit, sowie die durch den Process abgeschiedenen Gase und die gesättigte Flüssigkeit andauernd in den den jeweiligen Absorptionsbedingungen entsprechenden Volumverhältnissen einerseits in den Absorber eingeführt werden, andererseits demselben getrennt wieder entnommen werden.

Das Verfahren zum Ueberfüllen flüssiger Kohlensäure aus einem grossen Behälter in einen kleineren, bereits mit gasförmiger Kohlensäure angefüllten Behälter von W. Raydt (D. R. P. Nr. 110 348) ist dadurch gekennzeichnet, dass in den unteren Theil des grösseren Behälters eine specifisch schwerere Flüssigkeit unter einem etwas höheren Druck, als in dem grossen Behälter herrscht, eingeführt wird, so dass die flüssige Kohlensäure aus dem grossen Behälter durch ein den oberen Theil desselben mit dem kleinen Behälter verbindendes Rohr übergedrückt wird. Durch ein Rohr *s* (Fig. 189) wird das kleine, zu füllende Gefäss *F* mit dem oberen Theil des grossen Behälters *A* verbunden. Durch ein zweites Rohr *r*, das an den unteren Theil des

Fig. 189.

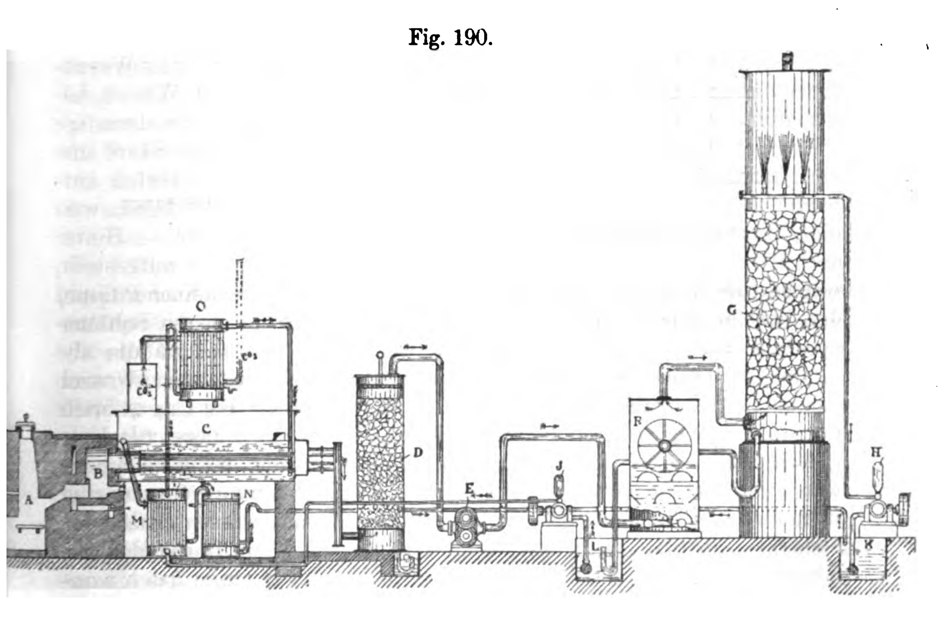


grossen Behälters *A* angeschlossen ist, wird darauf mittels einer Pumpe, eines Accumulators oder dgl. eine Flüssigkeit in den grossen Behälter hineingepresst, die ein grösseres specifisches Gewicht hat als die abzufüllende flüssige Kohlensäure. Als solche wird am besten Wasser benutzt. Beim Eindringen des Wassers in den grossen Behälter *A* wird die flüssige Kohlensäure gehoben und durch das oben angeschlossene Verbindungsrohr *s* ohne erheblichen Arbeitsaufwand in das kleinere Gefäss *F* hinübergedrückt. Der Stutzen des Verbindungsrohres *s* zum kleinen Gefäss *F* kann auch seitlich oder unten am grossen Gefäss angebracht werden; von dem Stutzen wird dann aber im Innern des Behälters *A* an dessen höchster Stelle ein Rohr geführt, damit das hineingepresste Wasser den ganzen Raum ausfüllen muss, bevor es in das Verbindungsrohr eintreten kann. — Das kleine Gefäss *F* ist stets mit Kohlensäure gefüllt. Angenommen, in dem kleinen Gefäss *F* befinde sich Kohlensäure vom Druck der gewöhnlichen Atmosphäre. Dann wird zunächst bei Herstellung der Verbindung zwischen dem grossen Behälter *A* nach dem kleinen Gefäss der Druck in dem letzteren entsprechend steigen, und bei Ueberdrücken der flüssigen Kohlensäure wird

nach und nach die in dem kleinen Gefäss befindliche Kohlensäure gleichfalls verflüssigt. Aus diesem Grunde muss auch das zum Ueberfüllen dienende Wasser einen etwas höheren Druck haben. Beträgt beispielsweise die Spannung der flüssigen Kohlensäure 60 Atm., so muss das Wasser unter einem Druck von etwa 65 Atm. eingeführt werden. Dieser Ueberdruck dient nicht zum mechanischen Ueberführen der flüssigen Kohlensäure, sondern er bewirkt auch die Verflüssigung der in dem kleinen Gefäss enthaltenen gasförmigen Kohlensäure. Schliesslich ist das kleine Gefäss *F* zu etwa $^3/_4$ mit flüssiger Kohlensäure gefüllt, während oberhalb desselben gasförmige Kohlensäure sich befindet. Die bei dem Comprimiren der gasförmigen Kohlensäure des Gefässes *F* auftretende Wärme kann nach Erfordern durch Abkühlen unschädlich gemacht werden. Bei kleinen Gefässen bedarf es dieser Abkühlung jedoch nicht.

Zur Herstellung von Kohlensäure wird nach E. Schmatolla (Z. angew. 1900, 1284) meist das Ozouf'sche Verfahren angewendet. Fig. 190 zeigt eine solche Anlage. Der verwendete Koks wird in einem Generatorofen *A* verbrannt. Die aus diesem Ofen in

Fig. 190.



einer Höhe von etwa 50 bis 60 cm über dem Rost abgesaugten Feuergase, welche im Wesentlichen aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff und etwas Wasserstoff bestehen, und welche, da der Koks stets Schwefel enthält, auch schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas enthalten, werden zunächst in eine Verbrennungskammer *B* geleitet, in der sie mit soviel vorgewärmter Luft gemischt werden, als nothwendig ist, um die

in dem Generatorgas enthaltenen noch unverbrannten Gase zur vollkommenen Verbrennung zu bringen. Um sicher zu gehen, dass keine unverbrannten Bestandtheile in den Rohgasen verbleiben, lässt man in die Verbrennungskammer etwas mehr Secundärluft eintreten, als unbedingt nothwendig ist, so dass man Rohgase von etwa 18 Vol.-Proc. CO_2 erhält. — Namentlich Schwefelwasserstoff lässt sich durch den gewöhnlichen Waschprocess nicht entfernen, verdirbt die Potaschelauge und macht sich schliesslich noch in der flüssigen Kohlensäure durch den Geruch bemerkbar. Die durch die Verbrennung des Koks producirte Wärme wird zur Beheizung des Kochers oder Abtreibers *C* verwendet. Bei der in Fig. 190 dargestellten Anlage ist die Beheizung dieses Kochers *C* eine innere, indem die aus der Verbrennungskammer *B* entweichenden Feuergase mehrfach hin- und zurückstreichend durch, den Kessel der Länge nach durchdringende, Feuerrohre geleitet werden. Nachdem die Feuergase den Kocher verlassen haben, treten sie mit einer Temperatur von etwa 140° von unten in den Waschthurm *D* ein; dieser ist mit Kalksteinen gefüllt, über welche von oben durch eine Brause gleichmässig vertheiltes Wasser herniederrieselt. In diesem Waschthurm werden die Gase von Flugstaub und von der schwefligen Säure befreit. Um die Waschung möglichst vollkommen zu gestalten und namentlich die SO_2 vollkommener zu entfernen, empfiehlt es sich, hinter dem Waschthurm noch einen mit Koks gefüllten und ebenfalls von Wasser berieselten zweiten Waschthurm aufzustellen. Es genügen zwei derartige Thürme von je 3 bis 4 m Höhe, um sämmtliche schweflige Säure aus den Gasen fortzuwaschen. Wenn die Rohgase einem Kalkofen entnommen werden, ist sogar ein einziger Waschthurm ausreichend, weil diese Gase nur wenig mit schwefliger Säure verunreinigt sind. — Hinter dem Waschthurm oder den Waschthürmen ist das Gebläse *E* aufgestellt, welches die Rohgase durch den Ofen *A*, die Kammer *B*, den Kocher *C* und den Waschthurm *D* saugt und auf der anderen Seite in die Absorptionsapparate *F*, *G* drückt, in denen, wie oben bereits erwähnt, die in den Rohgasen enthaltene CO_2 durch Potaschelauge absorbirt wird. Am gebräuchlichsten sind etwa 20 m hohe und etwa 1 bis $1^1/_2$ m breite Cylinder aus Eisenblech, ähnlich wie der Thurm *G*, welche mit Koks gefüllt sind. Am oberen Theil des Thurmes befindet sich eine Brause, durch welche die arme (noch nicht mit CO_2 gesättigte) Potaschelauge über dem ganzen Querschnitt des Thurmes gleichmässig vertheilt wird. Die Lauge rieselt durch die Koksfüllung hinab, während die Rohgase, welche am unteren Ende in den Thurm eintreten, zwischen den Koksstücken emporsteigen und dabei CO_2 an die den Koks berieselnde Lauge abgeben. In einem solchen Thurm wird ungefähr $^1/_3$ der in den Rohgasen enthaltenen CO_2 absorbirt. Durch Hintereinanderschaltung zweier derartiger Thürme kann die Absorption knapp auf insgesammt 50 Proc. der in den Rohgasen enthaltenen CO_2 erhöht werden. Durch Hinzufügen weiterer Thürme kann der Erfolg nicht in dem Maasse erhöht werden, weil die Reactionsfähigkeit der Gase in Bezug auf die Potaschelauge bei

dem in diesen Thürmen herrschenden Druck mit der Verdünnung stark abnimmt. Kohlensäurewerke älterer Construction, welche mit 1 bis 2 derartiger Absorptionsthürme arbeiten, stellen aus 1 k Koks gewöhnlich nur 1 bis höchstens 1,5 k flüssige CO_2 her, während theoretisch aus 1 k Koks $3^2/_3$ k Kohlensäure entwickelt werden. Diese Absorptionsapparate sind jedoch einfach construirt und dauerhaft und verbrauchen wenig Kraft, weshalb dieselben vielfach trotz der geringen Absorption vorgezogen werden. — In einem östlichen Werke wird ein Absorptionsapparat benutzt, welcher von O. Guth (Z. Ingen. 1897, 806) näher beschrieben ist. Dieser Apparat besteht aus 6 stehenden Cylindern, welche mit Potaschelauge gefüllt sind, und durch welche die Rohgase der Reihe nach mittels einer Compressionspumpe mit einem Druck von 6 Atm. gepresst werden. Sobald in einem Cylinder die Lauge vollkommen gesättigt ist, wird dieser Cylinder ausgeschaltet und der Inhalt durch den Druck derselben Compressionspumpe in den Kocher gedrückt. Ein derartiger Absorptionsapparat, in welchem die zu kleinen Blasen vertheilten Rohgase unter Druck eine mehrere Meter hohe Laugenschicht durchziehen müssen, ergibt eine ziemlich vollkommene Absorption. Diese Apparate benöthigen häufig Reparaturen und sorgsame Wartung; ferner ist der Betrieb nicht ganz automatisch und continuirlich. — Mehrfach im Gebrauch sind auch die sog. Spritzwellen-Absorptionsapparate; dies sind lange Kästen, in welchen mit zahlreichen löffelartigen Schaufeln versehene schnell rotirende Wellen angeordnet sind; in diesen Kästen steht die Potaschelauge nur einige Centimeter hoch, so dass die Löffel nur um ein Geringes in die Lauge eintauchen. Mehrere, zweckmässig 3 oder 4, derartiger Kästen von je etwa 6 m Länge und etwa 1 m Durchmesser werden derart hinter einander geschaltet, dass die Lauge diese Kästen der Länge nach durchfliesst und die Rohgase den von kleinen Laugentropfen erfüllten Hohlraum der Kästen nach einander im Gegenstrom zu der Lauge durchzieht. Diese Apparate geben eine gute Absorption (etwa 75 Proc.), verbrauchen jedoch ebenfalls ziemlich viel Kraft und erfordern häufige Reparaturen an den Wellenlagern. Bei der auf der Zeichnung dargestellten Ausführung ist ein combinirter Absorptionsapparat angewendet. Die in dem Bassin *K* befindliche arme Potaschelauge wird durch die Pumpe *H* angesaugt und in den oberen Theil des Thurmes *G* gedrückt, der Austritt der Lauge aus der Rohrleitung erfolgt durch Körting'sche Streudüsen so, dass der obere nicht mit Koks gefüllte Theil des Thurmes von einem feinen Sprühregen der Lauge erfüllt ist. Durch die Streudüsen wird auch eine gleichmässige Vertheilung der Lauge über der Koksfüllung bewirkt. Die am unteren Ende des Thurmes *G* ankommende Lauge, welche bereits erhebliche Mengen CO_2 absorbirt hat, fliesst durch einen Syphon in den anderen Theil *F* des Absorptionsapparates ab, welchen man als Sättigungsgefäss bezeichnen kann. Dieses Gefäss besteht aus einem länglichen geschlossenen Kasten, der bis zu einer gewissen Höhe, die sich nach der Druckleistung des Gebläses *E* richtet, mit der aus dem Thurm *G* ab-

fliessenden Lauge gefüllt ist. In diesem Theil des Kastens *F* sind eine Anzahl umgekehrt muldenförmiger, aus Eisenblech hergestellter Gasfänger angeordnet. Das Gas wird unter die untersten Gasfänger (Mulden) eingepresst, füllt den Raum unter denselben, wird alsdann wieder von den zunächst höher befindlichen Mulden aufgefangen. Unter den Mulden steht das Gas unter einem gewissen Druck mit einer breiten Laugenfläche in Berührung. In dem Raum oberhalb des Laugenniveaus ist eine Spritzwelle angeordnet. — Die gesättigte reiche Lauge, welche aus dem Sättigungsgefäss *F* abfliesst, sammelt sich in dem Bassin *L*; aus diesem wird sie durch die Pumpe *I* angesaugt, und durch den Laugenvorwärmer *M* und den Laugenvorkocher *O* in den Kocher *C* gedrückt. Die Lauge durchzieht den Kocher im Gegenstrom zu den Feuergasen, gibt dabei die absorbirte Kohlensäure ab und fliesst als arme Lauge mit einer Temperatur von etwas über 100° zunächst in den Laugenvorwärmer *M* ab. Dieser ist ein Zweikammer-Röhrenapparat bekannter Construction, in welchem die ausgekochte, jetzt arme Lauge einen Theil ihrer Wärme an die denselben Apparat im Gegenstrom durchfliessende, reiche Lauge abgibt und dieselbe auf etwa 60° vorwärmt. Es findet also in diesem Apparat ein Austausch der Wärme statt, wodurch sehr viel Brennstoff gespart wird. Die arme Lauge verlässt diesen Apparat mit etwa 45° und wird in dem Nachkühler *N* durch Wasserkühlung auf 30 bis 35° gebracht, bevor sie in den Sammelbehälter *K* abfliesst, um den Kreislauf von Neuem zu beginnen. — Die aus dem Kocher entweichende CO_2, welche mit Wasserdampf gemischt ist, wird zunächst in den Vorkocher *O* geleitet, welcher ein ähnlicher Röhrenapparat ist, wie der Vorwärmer *M*. Die in letzterem Apparate auf etwa 60° vorgewärmte Lauge wird durch den Druck der Pumpe *I* in den Vorkocher *O* gedrückt, dessen Röhren von den heissen Kohlensäuregasen und Wasserdämpfen umspült werden. In diesem Vorkocher wird die reiche Lauge auf etwa 90° vorgewärmt, und es beginnt in demselben bereits die Entwickelung der CO_2. Durch Anordnung dieses Apparates wird, was nicht bezweifelt werden kann, wesentlich an Brennstoff und Kühlwasser gespart; derselbe ist jedoch anscheinend erst an wenigen Stellen eingeführt. Für einen rationellen Betrieb ist es von grösster Wichtigkeit, dass bei dem Kreisprocesse möglichst wenig Wärme verloren geht. Die Anwendung möglichst vollkommener Wärmeaustausch-Apparate, in denen der Austausch der Wärme zwischen der armen und reichen Lauge stattfindet, ist daher Grundbedingung für einen ökonomischen Betrieb. — Mehrfach sind noch Kocher üblich, welche aus einem einfachen Cornwall- oder Feuerrohrkessel bestehen, bei welchen die kalte gesättigte Lauge an dem einen Ende zufliesst, während an dem anderen Ende in dem Maasse, wie der Zufluss von reicher Lauge stattfindet, sogenante arme Lauge, welche ausgekocht sein soll, abfliesst. Da die gesättigte (reiche) Lauge sich in dem Kessel mit der kochenden Lauge vermischt, so ist es naturgemäss, dass bei einer derartigen Kesselconstruction niemals eine wirklich arme, d. h. ausgekochte Lauge, sondern eine nur halb aus-

gekochte den Kessel verlässt. Eine derartige noch halb gesättigte Lauge hat natürlich eine bedeutend geringere Absorbirfähigkeit wie eine wirklich arme Lauge. Auch wird die Kochung durch den Umstand, dass die kalte, reiche Lauge sich ständig der kochenden Lauge zumischt, sehr gestört. Diese Uebelstände lassen sich in einfacher Weise vermeiden, indem man den Kessel durch mehrere längs verlaufende Scheidewände in Abtheilungen theilt, welche nur an je einem Ende derart mit einander in Verbindung stehen, dass die Lauge die Abtheilungen nach einander der Länge nach, hin- und zurückfliessend, allmählich fortschreitend, durchströmt, während diese Abtheilungen von den Feuergasen im Gegenstrom zu der Lauge beheizt werden. Eine derartige Beheizung lässt sich am besten in der Weise durchführen, dass jede Abtheilung des Kochers je ein weiteres, die Abtheilung der Länge nach durchdringendes Feuerrohr erhält und die Feuergase des Koksverbrennungsofens durch die Feuerrohre der auf einanderfolgenden Abtheilungen abwechselnd hin- und zurückstreichend durchgesaugt werden. In einem derartigen Kessel wird jedes Laugentheilchen während eines langen Weges einer immer stärker werdenden Kochung ausgesetzt und es muss schliesslich an der Abflussstelle eine vollkommen ausgekochte Lauge ankommen, welche später in den Absorptionsapparaten begierig Kohlensäure aufnimmt. An diese Anlage, welche zur Reindarstellung der CO_2 dient, schliesst sich ein Gaskühler an, in welchem die CO_2 von dem Wasserdampf befreit wird, und an diesen ein Gasometer bekannter Construction. Die Verflüssigung der Kohlensäure durch Compression ist bekannt.

Flüssige Kohlensäure des Handels untersuchte Simon Thomas (Z. angew. 1900, 386):

Flasche	Ursprung der Kohlensäure	Wassergehalt Proc.	Gehalt an in Natronlauge unlöslichen Gasen Vol.-Proc.	Natur des Gases
I	Aus Koks, nach dem Verfahren von Ozouf	0,07	2,0	Luft
II	Natürliche	0,10	0,8	Luft
III	Aus Magnesit	0,13	4,0	Kohlenoxyd
IV	Künstlich bereitet	0,03	3,4	Kohlenoxyd
V	Aus kohlensäurehaltigen Gesteinen	0,17	5,7	Luft

Die Wiederholung der Bestimmung der in Natronlauge unlöslichen Gase, nachdem eine bestimmte Menge Kohlensäure ausgeblasen war, ergab Folgendes:

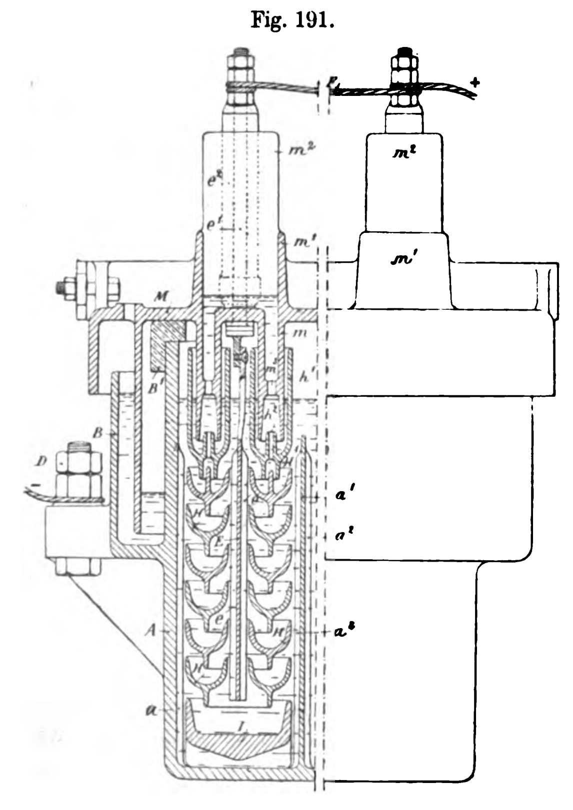
Flasche	Ausgeblasen	Gehalt an fremden Gasen
I	die Hälfte	nicht mehr bestimmbar
III	„ „	„ „ „
IV	Neun Zehntel	„ „ „
V	Ein Drittel	0,8 Vol.-Proc.

In Flasche II wurde diese Bestimmung nicht gemacht, da der Gehalt zu Anfang schon so gering war. Die Menge der Kohlensäure in den Flaschen und die Rückstände betrugen:

Flasche	Inhalt	Rückstand	Natur des Rückstandes
I	10,0 k	0,5 g	Wasser und Spur suspendirtes Eisenoxyd.
II	10,3 k	520 g	517 g Wasser und 3 g Eisenoxyd.
III	10,1 k	1 g	Wasser und Spur suspendirtes Eisenoxyd.
IV	8,0 k	nichts	—
V	9,9 k	8,5 g	Wasser und Spur suspendirtes Eisenoxyd.

Flüssigkeitsverschluss-Diaphragma für elektrolytische Apparate besonders zur Elektrolyse des Wassers von M. Hazard-Flamand (D. R. P. Nr. 106499). Die negative Elektrode wird durch einen gegossenen Kessel *A* (Fig. 191) aus einem beliebigen elektrisch gut leitenden Material gebildet, seine inneren Seitenwände sind mit Rippen *a* ausgerüstet, welche eine Vergrösserung der wirksamen Oberfläche bezwecken und gleichzeitig die Polarisation vermindern. Das Innere des Kessels *A* wird durch Querwände a^1 in gleiche Theile getheilt, die mit dem Kessel zusammengegossen sind. Diese Querwände sind ebenfalls mit Rippen a^2 versehen. Uebrigens

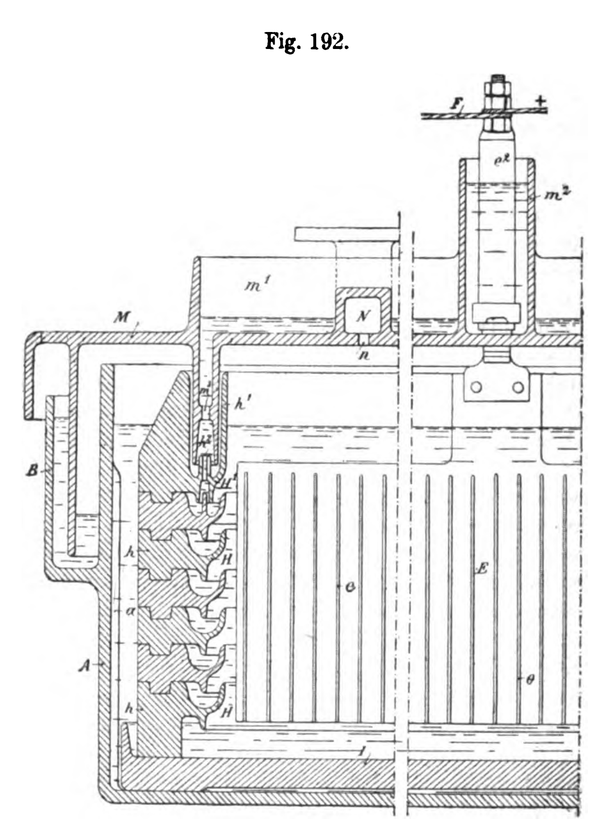
Fig. 191.



kann der Kessel *A* aus isolirendem Material hergestellt sein, in welchem Fall die negativen Elektroden, die aus irgend welchen entsprechenden Platten bestehen, unter einander durch einen geeigneten Leiter verbunden werden. Längs seinem ganzen äusseren Umfang ist der Kessel *A* mit einer entsprechend tiefen Rinne *B* versehen, in welche der Rand des Deckels *M* eingreift; diese Rinne ist mit einer Isolationsflüssigkeit angefüllt, um dichten Verschluss herzustellen. Der Deckel *M* ruht auf dem Rande des Kessels durch Vermittelung von Ebonitklötzen B^1; ausserdem trägt der Kessel eine Klemmschraube *D*, welche zur Befestigung des Zuleitungsdrahtes des Stromes dient. — Die positive Elektrode wird von Gussplatten *E* gebildet, welche ebenfalls aus beliebigem leitenden Material hergestellt sein können; diese Platten weisen Rippen *e* auf, welche nach der Längsachse in die Zellen des Kessels eintauchen und durch leitende Stangen e^1 gehalten werden, welche den Deckel des Kessels durchdringen und von diesem letzteren durch Ebonitpfropfen isolirt sind. — Um ein Entweichen der Gase vollständig zu vermeiden, ist der Leiter e^1 in eine Glocke e^2 eingeschlossen, welche in einem cylindrischen Trog m^2 taucht, der aus einem Stück mit dem Deckel *M* gegossen ist. Dieser cylindrische Trog m^2 ist mit Paraffin angefüllt, was einen dichten Verschluss herbeiführt und jedes Entweichen von Gas unmöglich macht. Die einzelnen Leiter e^1 werden in dem Leiter *F* vereinigt, welcher den Anschluss mit der nächsten Klemmschraube des folgenden Kessels herstellt. — Die positiven Platten *E* sind von länglichen Ringen *H* aus isolirendem und gegen die Einwirkung von Gasen unempfindlichem Material (Ebonit, Porzellan, Glas, Emaille u. s. w.) umgeben, welche über einander derart angeordnet sind, dass sie nach innen und rund um die positive Elektrode *E* einen senkrechten Kanal von Y-förmigem Profil bilden. Die länglichen Ringe *H* werden in ihrer entsprechenden Lage durch schwalbenschwanzförmige Ansätze *h* (Fig. 192 S. 490), welche an den Enden der Ringe vorgesehen sind, festgehalten. Der unterste Ring ruht mit seinem Schwalbenschwanz *h* auf einer Tasse *I* aus Porzellan oder einem entsprechenden anderen isolirenden und gegen Gase unempfindlichen Material auf. Es steht diese Tasse nur mit ihrem Rand auf den Boden, während sie in ihrer Mitte Raum übrig lässt zur freien Einwirkung des Wasserstoffes, welcher an dieser Stelle des Kessels auftritt. — Um die oberen Theile der Zellen, welche die positive Elektrode einschliessen, zum Verschluss zu bringen, ist der letzte Ring *H* speciell ausgebildet, und zwar weist dieser eine hohe Rinne h^1 auf, in welche der Deckel *M* eingreift und hydraulisch abgedichtet ist, und zwar durch Vermittelung des vorletzten ringförmigen Ansatzes *m*, welcher aus einem Stück mit dem Deckel gegossen ist. Eine oder mehrere Oeffnungen h^2 entsprechender Ausdehnung, welche sich in dem letzten Ebonitring vorfinden, vermitteln die Verbindung der Flüssigkeit im Kessel mit der in den an dem oberen Theil des Deckels gebildeten Behältnissen befindlichen Flüssigkeit. — Der Deckel *M* des Kessels enthält zwei Kanäle *N* und N^1, welche aus einem Stück mit dem Deckel gegossen sind; ihre

Längsachse steht senkrecht zur Oberfläche der Elektroden. Der Kanal N, welcher beispielsweise zur Sammlung des in den positiven Zellen auftretenden Gases bestimmt ist, steht durch Oeffnungen n mit den positiven Zellen in Verbindung, während der Kanal N^1, bestimmt zur Aufnahme des in den negativen Zellen entstandenen Gases, durch Oeffnungen n^1 mit den negativen Zellen communicirt. Oberhalb eines jeden dieser Kanäle sind Entnahmevorrichtungen vorgesehen, welche auf der Zeichnung nicht dargestellt sind; an der einen tritt Sauerstoff aus, an der anderen der Wasserstoff. — Wie erwähnt, sind an dem Deckel durch Rippen m^1 Behälter gebildet, welche zur Aufnahme einer Flüssigkeit bestimmt sind, die mit der im Kesselinnern befindlichen Flüssigkeit in Verbindung steht; diese Anordnung hat den Zweck, einen dichten hydraulischen Verschluss herzustellen, welcher verhindert, dass das Gas durch die Oeffnungen h^2 und m^3 in die freie Luft austritt, sobald sich die Vorrichtung im Betrieb befindet. — Fehlt es aus Unachtsamkeit an Wasser und fällt das Niveau der Flüssigkeit im Kessel bis an den unteren Rand der Glocke m, welche den hydraulischen Verschluss besorgt, so tritt das Gas um den Rand herum und verliert sich durch die Oeffnungen m^3 ins Freie, indem es durch die Dichtungsflüssigkeit hindurchtritt. Hierbei entsteht in den oberen Zellen am Deckel ein gurgelndes Geräusch, welches den Unfall anzeigt, ohne dass die Gase, welche einen Weg nach aussen gefunden haben, zur Mischung gelangt wären, d. h. ohne dass der Uebertritt der Gase von einer Innenzelle nach der anderen möglich

Fig. 192.



gewesen wäre. Falls der Abzug der Gase aus einer oder mehreren der Zellen durch irgend ein in den Oeffnungen *n* und n^1 vorhandenes Hinderniss gestört wird, entsteht ein Druck, welcher das Flüssigkeitsniveau in den entsprechenden Zellen herabdrückt; sowie dieses Niveau an dem unteren Rande der Glocke *m* des Deckels angelangt ist, entweicht das Gas nach aussen, wie oben geschildert, und erzeugt hierbei ein gurgelndes Geräusch, welches den Unfall anzeigt, ohne dass eine Mischung der Gase eintreten könnte.

Elektrolyse von Wasser. O. Schmidt (D. R. P. Nr. 111131) empfiehlt einen mehrzelligen Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Wasser behufs fabrikmässiger Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff, welcher nach Art einer Filterpresse gebaut und dadurch gekennzeichnet ist, dass die durch die Gasentwickelung dem Wasser in Richtung auf die Gasauslässe mitgetheilte, entsprechend lebhafte und zu reichlichem Wasseraustritt führende Strömung in eine rückkehrende, d. i. kreisende Circulation umgewandelt wird. Dies wird dadurch erreicht, dass jeder der beiden Gasauslässe in ein Gefäss, Gasscheider genannt, mündet, welches andererseits mit dem die entsprechenden Zellen mit Wasser versorgenden Kanal communicirt. Indem so das mitgerissene Wasser unmittelbar abgefangen und denjenigen Räumen wieder zugeführt wird, aus denen es entwich, wird, abgesehen von einer erheblichen Ersparniss an dem Elektrolyten, auch das im ausgetretenen Wasser verschluckt enthaltene Gas in einfacher und dabei verlustloser Weise wiedergewonnen. — Fig. 193 zeigt den Apparat in einer Seitenansicht, Fig. 194 in einem waagrechten Schnitt, Fig. 195 gibt in Vorderansicht einen der Rahmen (von der Anodenseite gesehen), Fig. 196 einen senkrechten

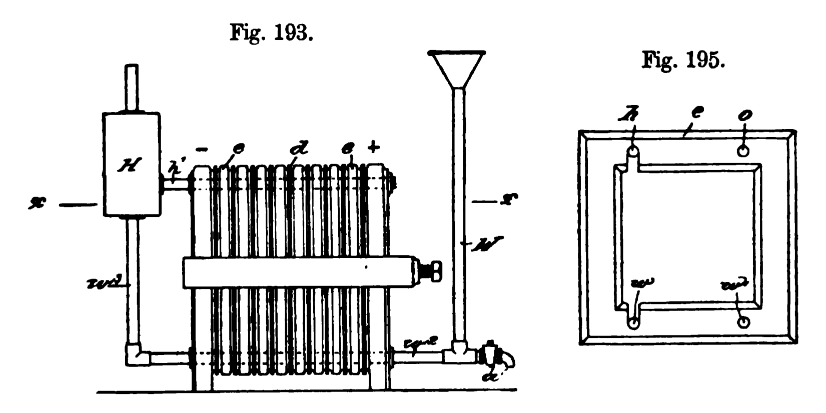

Fig. 193.

Fig. 195.

Mittenschnitt durch einen der Gasscheider (*O*, für den Sauerstoff). *e* sind die vermittels ihrer verdickten Randtheile an einander gereihten (doppelpoligen) Elektroden und *d* die zur Herstellung der Elektrodenräume zwischengeschalteten Diaphragmen, deren zwischen die Elektrodenränder eingeklemmten Randtheile zugleich die Elektroden gegen einander

isoliren. Jede Platte *e* ist oben und unten im verdickten Randtheile je von zwei Bohrungen *h o* und *w w*¹ (Fig. 195) durchbrochen, so dass der Apparat oben und unten von zwei Kanälen durchzogen wird, von denen

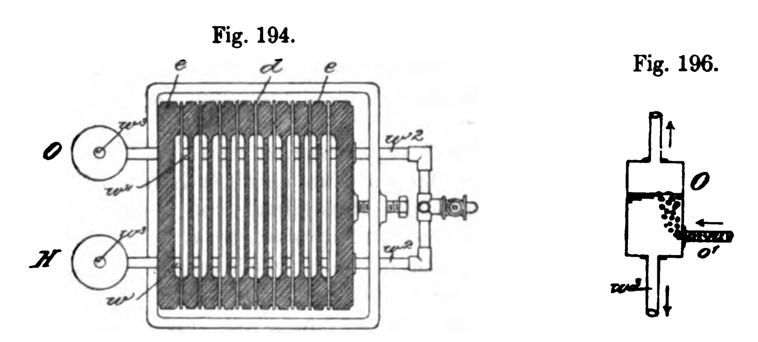


Fig. 194. Fig. 196.

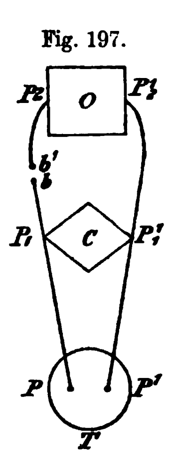
die unteren zur Speisung der Elektrodenräume mit Wasser, die oberen zur Abführung der entwickelten Gase dienen, indem *w* und *h* je mit den Kathodenräumen, w^1 und *o* je mit den Anodenräumen in Verbindung stehen (Fig. 195). Die beiden Wasserkanäle *w* und w^1 stehen am einen Ende des Apparates durch Rohre w^2 mit einem gemeinsamen Wasserzulauf *W*, und am entgegengesetzten Ende die beiden Gaskanäle *h* und *o* durch Rohre h^1 und o^1 (letzteres in Fig. 193 durch ersteres verdeckt) je mit einem Gasscheider für Wasserstoff bez. Sauerstoff in Verbindung, von denen *H* am Boden durch ein Fallrohr w^3 mit dem diesseitigen Ende des Wasserkanals *w O*, ebenso mit dem diesseitigen Ende des Wasserkanals w^1 communicirt. Die Gasscheider bestehen aus aufrecht stehenden cylindrischen Gefässen mit Gasauslass in der Decke. Der Wasserzufluss wird zweckmässig durch *W* so geregelt, dass die Gasscheider bis über die Einmündung der Gasrohre mit Wasser gefüllt sind. Die in die Gasscheider unter Mitreissen von Wasser einströmenden Gase trennen sich hier von diesem. Gleichzeitig sinkt Wasser aus jedem der Gasscheider durch das Fallrohr nach dem betreffenden Wasserkanal. Der Apparat kann vermittels Ablasshahnes *a* entleert werden.

Nach ferneren Angaben desselben (Z. Elektr. 1900, 296) ist die Spannung an den Elektroden etwa 2,5 Volt gegenüber 1,44 Volt, welche sich nach der Thomson'schen Regel theoretisch ergeben. Man erhält für die aufgewendete Kilowattstunde 168 *l* Wasserstoff und 84 *l* Sauerstoff, was etwa 54 Proc. der theoretischen Ausbeute entspricht. Der Wasserstoff enthält etwa 1 Proc. Sauerstoff und der Sauerstoff etwa 2 Proc. Wasserstoff, Verunreinigungen, welche für die meisten Fälle ihrer Anwendung unschädlich sind.

Elektrische Darstellung von Ozon. Um den Höchstbetrag an nützlicher Wirkung, d. i. an Ozonbildung zu erzielen, muss man nach A. Verley (D. R. P. Nr. 108 376) dahin streben, dass die elektrische Energie möglichst wenig äussere, als Wärmeentwickelung

sich kundgebende Arbeit, dagegen möglichst viel in Ozonbildung resultirende innere Arbeit verrichtet. Dies soll durch Anwendung oscillatorischer Bewegung der Elektricität der in Fig. 197 dargestellten Anordnung ermöglicht werden. T bedeutet einen Transformator mit den Polklemmen $P P^1$, C einen Condensator mit den Polklemmen $P_1 P'_1$ und O einen Ozonisator mit den Polklemmen $P_2 P'_2$. Der Condensator C ist parallel zum Ozonisator O und in der Weise geschaltet, dass der Draht, welcher P_1 mit P_2 verbindet, durch eine Luftstrecke $b b^1$ unterbrochen ist. Die sich hierdurch ergebenden äusserst schnellen Schwingungen sind sehr vortheilhaft für die Bildung von Ozon. Ein weiterer Vortheil der Anordnung liegt darin, dass durch geeignete Wahl der Verhältnisse, d. i. Capacität und Selbstinduction, erreicht wird, wie die Theorie lehrt und Versuche bewiesen haben, dass die Spannung am Ozonisator beträchtlich höher, ja sogar eine vielfache derjenigen am Transformator ist. Zur Erzielung eines günstigen Erfolges ist eine blaue Färbung der Funken unter Vermeidung der gelben und weissen erforderlich. Dies ist aber gleichbedeutend mit hoher Spannung. Eine solche würde nicht nur die Gläser, welche als Dielektricum dienen, zerstören, sondern auch die Maschinen gefährden, wenn nicht dafür Sorge getragen wäre, wie es in dem Verfahren gelingt, die hohe Spannung durch Localisirung unschädlich zu machen.

Fig. 197.



Die Activirung des Sauerstoffes untersuchte eingehend C. Engler (Ber. deutsch. 1900, 1090). Darnach lagert sich der Sauerstoff an ungesättigte Körper an und bildet Superoxyde (Triäthylphosphin, Terpentinöl, Hexylen u. dgl.) Der Sauerstoff vereinigt sich mit labil gebundenem Wasserstoff des Autoxydators zu Wasserstoffsuperoxyd, der dabei entstehende Rest des Autoxydators nimmt sofort ein weiteres Molecül Sauerstoff auf unter Bildung eines Superoxyds (Benzaldehyd, wahrscheinlich Palladiumwasserstoff). — Der Sauerstoff verbindet sich mit labilem Wasserstoff des Autoxydators zu Wasserstoffsuperoxyd; der Rest ist nicht weiter oxydabel und bleibt als solcher einzeln oder gepaart erhalten. Er kann, wie bei den kaustischen Alkalien und Erdalkalien, ebenfalls ein Superoxyd sein, oder auch nicht (bei Hydroxylaminen, Phenolen, Hydrazokörpern). Trotzdem in vielen Fällen Wasserstoffsuperoxyd schon als erstes Product der Autoxydation angenommen wird, ist doch eine vorausgehende vorübergehende Bildung additioneller Superoxyde, die mit Wasser erst Wasserstoffsuperoxyd bilden, keineswegs ausgeschlossen.

Apparat zur Erzeugung von Sauerstoff oder anderen Gasen mit durch ihn selbst belastetem Sammelbehälter und absatzweiser Zuführung von in der Hitze das betreffende Gas entwickelndem Materiale nach F. Brown (D. R. P. Nr. 116410) ist gekennzeichnet durch einen

mit zunehmender Füllung des Sammelbehälters automatisch bewegten Hebel auf der Welle eines drehbaren Transportkörpers, der beim Sinken des Apparates entsprechend dem Gasverbrauch den untersten von mehreren über einander gelagerten Materialsätzen in die Retorte schiebt und währenddem die übrigen Sätze so lange trägt, bis ihn der beim Steigen des Apparates sich senkende Hebel aus der Traglage in die Greiflage zurückbewegt hat.

Herstellung von Sauerstoff. H. B. Schäfer (Chemzg. 1900, 564) hält das Kassner'sche Verfahren mit Calciumplumbat nur da verwendbar, wo billige Kohlensäurequellen zur Verfügung stehen. G. Kassner (das. S. 615) widerspricht.

Die Anwendbarkeit flüssiger Luft in der Technik bespricht C. Linde (Z. Ingen. 1900, 70). Darnach können die kleinen Linde'schen Maschinen heute noch nicht als vollkommen betrachtet werden. Immerhin kann mit Hilfe des „doppelten Kreislaufes", bei welchem die Hauptmenge der Luft zwischen hohen Drücken circulirt, in den kleinsten Vorrichtungen nahezu 1 k flüssiger Luft die Stunde mit 3 Pf. hergestellt werden; in den grösseren Maschinen ist der Arbeitsverbrauch natürlich kleiner. Die grösste bisher erprobte Verflüssigungsmaschine erzeugt stündlich 50 k mit etwas weniger als 100 Pf., bedarf also nicht ganz 2 Pf.-Std. für 1 k. Es darf von der weiteren Vervollkommnung der Verflüssiger erwartet werden, dass der relative Arbeitsverbrauch bei grösseren Erzeugungsmengen auf 1,5 Pf. herabsinken werde. Ob es je gelingen wird, ihn bis auf 1 Pf. herabzumindern, erscheint zweifelhaft, aber nicht unmöglich. Die bereits erreichte bez. überschrittene Erzeugung von 1 k flüssiger Luft mit 2 Pf.-Std. stellt erst 15 Proc. des theoretisch Möglichen dar. Mit Rücksicht auf die übrigen Umstände, welche für die Kostenfrage in Betracht kommen, wird man bei grösseren Verflüssigungsanlagen (d. h. solchen, die etwa 1000 k pro Tag herstellen) die Gesammtkosten für 1 k flüssiger Luft auf etwa 0,1 Mk. veranschlagen können. Dieser Betrag wird sich bei noch grösseren Anlagen etwas verringern, während er selbstredend bei kleineren Anlagen höher sein wird. — Bekanntlich lassen sich kleine Mengen von flüssiger Luft in doppelwandigen gut evacuirten und versilberten Glasflaschen verhältnissmässig lange aufbewahren. 1 *l* flüssiger Luft braucht zu seiner Verdampfung in solchen Flaschen bis zu 14 Tagen. Die gewöhnlichen Blechgefässe dagegen, welche (bei einem Inhalte von rd. 50 *l*) mit Filz oder Schafwolle verkleidet zu technischen Zwecken verwendet worden sind, lassen stündlich ungefähr 2 *l* verdampfen. Es sind Versuche im Gange, grössere Blechgefässe doppelwandig und versilbert herzustellen, und man darf wohl erwarten, dass es jedenfalls gelingen werde, Aufbewahrungs- und Transportgefässe zu bauen, in denen die Verdampfung bei grösseren Mengen nicht mehr als 1 Proc. für 1 Stunde betragen wird. — Prüft man nun an der Hand der vorstehenden Angaben die Zweckmässigkeit der Anwendung flüssiger Luft, so hat dies bezüglich dreier verschiedener Anwendungsgebiete zu geschehen. Es kann sich

nämlich handeln um die Benutzung 1. der niedrigen Temperatur der flüssigen Luft, 2. ihrer Fähigkeit, calorische Energie von der Umgebung aufzunehmen und in mechanische Arbeit umzuwandeln, 3. um ihre Fractionirung bei der Verdampfung in stickstoffreiche und sauerstoffreiche Gasgemische. — Die Verwendung flüssiger Luft als Kältemittel ist der Gegenstand weitgehender Speculation geworden. Der Landwirth hofft, damit auf einfache und nahezu kostenlose Weise seinen Kuhstall im Sommer kühlen und lüften zu können, und die Leiter grosser industrieller Werke fassen diese Möglichkeit für ihre Arbeitsräume ins Auge. Unzählige Anfragen und Entwürfe beziehen sich auf die Deckung der mannigfaltigsten Kältebedürfnisse durch flüssige Luft. Wenn die flüssige Luft nichts kostete, dann wäre sie freilich allen anderen Kältemitteln vorzuziehen, Das braucht nicht weiter ausgeführt zu werden, die Phantasie der Journalisten hat darin mehr als genug gethan. — Allein bei fast allen diesen Entwürfen ist nicht beachtet, dass die in flüssiger Luft verfügbare Kälte einen unverhältnissmässigen Aufwand erfordert. Soll z. B. durch eine Kältemaschine Wärme bei — 7° entzogen und bei + 20° an Kühlwasser abgegeben werden, so ist das Verhältniss $\frac{T_2 - T_1}{T_1}$ des Arbeitsäquivalentes zur entzogenen Wärme = 0,1 gegenüber dem oben berechneten Werthe $\frac{190}{50 + 60} = 1,7$ bei der Luftverflüssigung; d. h. der theoretisch erforderliche kleinste Aufwand an Arbeit ist im letzteren Falle 17 Mal grösser als im ersten. Berücksichtigt man weiterhin, dass der Wirkungsgrad der gewöhnlichen Kältemaschinen denjenigen der Luftverflüssigungsmaschine um mehr als das Doppelte übersteigt, so zeigt sich, dass die in flüssiger Luft verfügbare Kälte etwa 40 bis 50 Mal den Arbeitsaufwand einer gewöhnlichen Kältemaschine erfordert, so lange es sich um Temperaturen handelt, welche nicht tief unter dem Gefrierpunkte des Wassers liegen. Deshalb kann an zweckmässige Verwendung der flüssigen Luft als Kältemittel nur da gedacht werden, wo entweder niedrigere Kältegrade herzustellen sind, als dies mittels der gewöhnlichen Kältemaschinen möglich ist — als solche, welche unterhalb — 50° liegen —, oder wo gegenüber den besonderen Eigenschaften der flüssigen Luft der grosse Arbeitsaufwand nicht in Betracht kommt, was wohl nur bei Bedarf in kleinen Mengen der Fall sein dürfte. Mit Fällen der ersteren Art hat man es vorerst nur zu wissenschaftlichen Zwecken zu thun, und es lässt sich heute nicht darüber entscheiden, ob und in welchem Umfange die Kryochemie künftig von solchen tiefen Temperaturen Gebrauch machen wird. — Für ein Beispiel der letzteren Art möge darauf hingewiesen werden, dass nach Mittheilungen von D. Campbell White (in „Newyork Medical Record") Heilerfolge durch Anwendung flüssiger Luft bei gewissen chirurgischen Erkrankungen, wie Fussgeschwüren, Lupus, Carbunkel u. a., erzielt worden sind, welche sich daraus erklären lassen, dass auf die starke Ab-

kühlung bei secundenlangem Aufspritzen von flüssiger Luft eine länger dauernde Hyperämie folgt, die nach einem allgemeinen Grundsatze Heilung von Infectionsvorgängen bewirkt. Bei leichter Erreichbarkeit — man denke sich etwa den Handel mit flüssiger Luft ähnlich organisirt wie den Eishandel — mag für gewisse Luxuszwecke Gebrauch von flüssiger Luft als Kältemittel gemacht werden, z. B. auf der Speisetafel oder da, wo ohne Rücksicht auf die Kosten kühle und reine Luft in gewisse Räume (Krankenzimmer, Conferenzräume u. s. w.) eingeführt werden soll. Unter allen Umständen bleibt aber die Anwendbarkeit flüssiger Luft als Kältemittel auf enge Grenzen eingeschränkt. — Aehnlich steht es mit ihrer Benutzung zu motorischen Zwecken. — Aber auch in anderer Richtung ist die Benutzung der motorischen Kraft in Angriff genommen worden, welche bei der Verbrennung oxydirbarer Stoffe in flüssiger Luft frei wird, nämlich zur Herstellung von Sprengstoffen. Kaum war davon das erste Wort gesprochen worden, als auch schon der „Sprengstoff der Zukunft" ausgerufen wurde, der bald alle bisherigen Sprengstoffe verdrängt haben werde. Und doch liegt hier von vornherein die — durch die Inconstanz des Stoffes gegebene — Grenze der Anwendungsfähigkeit besonders augenfällig vor. Bei dieser allerdings vorhandenen Anwendungsfähigkeit kommt bereits eine Eigenschaft der flüssigen Luft in Betracht, auf welcher die Gewinnung sauerstoffreicher Gase beruht, nämlich die Erscheinung, dass aus der flüssigen Luft der Stickstoff in reicherem Maasse bei der Verdampfung ausscheidet als der Sauerstoff, so dass die Flüssigkeit um so sauerstoffreicher wird, je länger die Verdampfung dauert. Mischt man solche sauerstoffreiche Flüssigkeit so mit geeigneten oxydirbaren Stoffen, dass eine sehr weitgehende Vertheilung und eine sehr grosse Berührungsoberfläche hergestellt wird, so zeigt die Mischung explosible Eigenschaften. Mineralöl, welches von Kieselguhr oder Korkkohlepulver aufgesaugt und alsdann mit sauerstoffreicher Flüssigkeit gesättigt wird, übertrifft bei richtigem Mischungsverhältniss die brisantesten in der Technik verwendeten Sprengstoffe in Bezug auf das für 1 Gewichtseinheit erzielte Product aus Druck und Volumen der Verbrennungsgase und in Bezug auf die Kürze der Zeitdauer vom Beginn der Drucksteigerung bis zum Eintritt des höchsten Druckes, wobei aber hinzugefügt werden muss, dass das specifische Gewicht der Mischung nur wenig über 1 liegt, also wesentlich kleiner ist als bei den gebräuchlichen Sprengstoffen. Fig. 198 stellt die mit einem Indicator aufgezeichnete Druckänderung dar, welche in einem Stahlgefässe von 20 *l* Inhalt bei der Detonation einerseits von 85 g Sprenggelatine (Curve *ab*) und andererseits von einem Gemisch aus 17 g Petroleum und 62 g Flüssigkeit (wovon rd. 80 Proc. Sauerstoff) mit 17 g Kieselguhr in 9 g Papier erzielt wurde (Curve *ac*). Der Preis der mit flüssiger Luft hergestellten Sprengstoffe (sie haben den Namen „Oxyliquit" erhalten) wird da gering sein, wo sie in solcher Menge und Regelmässigkeit gebraucht werden, dass eine eigene Luftverflüssigungsanlage Beschäftigung findet. Allein nicht bloss hierin ist eine Beschränkung

des Anwendungsgebietes zu erblicken, sondern vor Allem muss berücksichtigt werden, dass die Handhabung des Oxyliquits besondere Schwierigkeiten bietet, die mit seiner Inconstanz zusammenhängen. Man verfährt bisher so, dass man Patronen, welche mit dem oxydirbaren Stoff gefüllt sind, sowie Gefässe, die flüssige Luft (bez. sauerstoffreiche Flüssigkeit) enthalten, getrennt vor Ort bringt, kurz vor dem Gebrauche die Patronen in die Flüssigkeit eintaucht, bis sie gesättigt sind, und alsdann die Bohrlöcher ebenso damit besetzt, wie etwa mit Sprenggelatine. Es ist nun einleuchtend, dass mit dem Augenblick des Herausnehmens der Patronen aus der Flüssigkeit eine Verdampfung beginnt, so dass im Zeitpunkt der Detonation umsoweniger von der angesaugten Sauerstoffflüssigkeit noch vorhanden ist, je weiter jene beiden Augenblicke auseinander liegen. Dies hat den weiteren Nachtheil, dass das specifische Gewicht und damit die Ladedichte abnimmt. Inwiefern es gelingen wird, diese Schwierigkeiten zu überwinden, muss noch als offene Frage angesehen werden. Die bisher (beim Bau des Simplon-Tunnels) durchgeführten Sprengversuche haben noch zu keinerlei Entscheidung geführt. Ein Theil der Schüsse, die vereinzelt im Gestein abgegeben werden konnten, war von guter Wirkung, ohne dass jedoch Gleichmässigkeit erzielt wurde, was

Fig. 198.

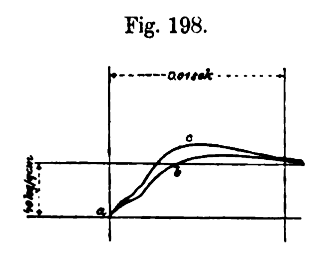
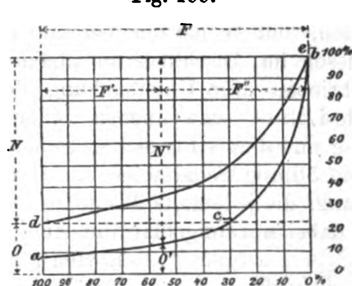


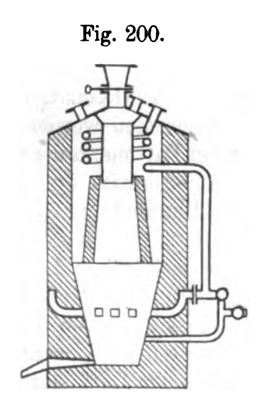
Fig. 199.



eben auf ungleichmässige Zusammensetzung im Augenblick der Detonation zurückzuführen ist. Es darf aber als wahrscheinlich angesehen werden, dass einerseits durch Verbesserungen in der Isolirung der Patronenhülsen und in der Zusammensetzung des Patroneninhaltes, andererseits durch Uebung in einer gleichmässigen und zeitsparenden Handhabung die nöthige Sicherheit bezüglich der Sprengwirkung wird erlangt werden können. — Die Fractionirung bei der Verdampfung flüssiger Luft erfolgt unter atmosphärischem Drucke in der aus Fig. 199 ersichtlichen Weise. Stellen *N* und *O* die Gewichtsmengen einer Flüssigkeit von der Zusammensetzung der Atmosphäre dar (wie sie etwa erhalten wird, wenn an genügend kalten Flächen Condensation atmosphärischer Luft stattfindet), so enthalten, wenn diese Flüssigkeit zu verdampfen anfängt — die Verdampfungsproducte rd. 92 Proc. Stickstoff und 8 Proc. Sauerstoff. Die Curve *acb* zeigt, wie sich bei andauernder Verdampfung das Ver-

hältniss der Stickstoffmenge *N'* zur Sauerstoffmenge *O'* ändert, wogegen die Curve *de* die Anreicherung der jeweilig noch vorhandenen Flüssigkeitsmenge an Sauerstoff darstellt. Findet die Verdampfung unter geringerem Drucke als dem atmosphärischen statt, so erfolgt die Fractionirung in lebhafterer Weise, wogegen eine Drucksteigerung den Vorgang verlangsamt. Es ist einleuchtend, dass durch Auffangen der Verdampfungsproducte in einem früheren Stadium der Verdampfung ein stickstoffreiches und in einem späteren ein sauerstoffreiches Gasgemisch gewonnen werden kann. Wird der Verdampfungsvorgang so durchgeführt, dass die hierbei „freiwerdende Kälte" zur Verflüssigung einer gleichen Menge Verwendung findet, so ist nur derjenige Arbeitsverbrauch zu decken, welcher den unvermeidlichen Kälteverlusten entspricht, und hierauf hat Linde ein Verfahren gegründet, von welchem er aussprach, dass es in Aussicht stelle, mindestens 1 cbm Gas mit 50 Proc. Sauerstoff für 1 Pf.-Std. zu liefern. Die constructive Lösung dieser Aufgabe ist unternommen, gelingt sie in der erwarteten Weise, so dürfte hierin die werthvollste unter allen Anwendungen der Luftverflüssigung zu erblicken sein. Auf Grund aller seitherigen Erfahrungen darf man nicht bloss das oben genannte Leistungsverhältniss erhoffen, sondern bei grossen „Lufttrennungsanlagen" wird es voraussichtlich überboten werden. Von mehreren Seiten, insbesondere durch Hempel, sind Vorschläge hierfür gemacht worden, und es hat der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen im Anschluss an einen dieser Vorschläge einen Preis ausgeschrieben „für Untersuchung der mit concentrirtem Sauerstoffe — Linde-Luft — gewonnenen Generatorgase". Der Hempel'sche Vorschlag und dieses Preisausschreiben fussen auf der Voraussetzung, dass 1 cbm 50proc. Sauerstoffgases für 1,2 Pfg. herstellbar sei, eine Voraussetzung, die jedenfalls bis jetzt noch nicht verwirklicht ist. Offenbar sind dabei nur ungefähr die einer Stundenpferdestärke entsprechenden Kosten für Brennstoff in Ansatz gebracht, während die übrigen Kosten ziemlich ebensoviel ausmachen werden. Trotz des vorläufig also mit etwa 2,5 Pfg. zu veranschlagenden Gesammtkostenaufwandes für 1 cbm soll nach einem von Althans herrührenden Entwurf die Verwendung des Verfahrens für die Verwerthung insbesondere minderwerthiger Kohlen zur Gewinnung hochwerthiger Gase gute Aussicht bieten. Fig. 200 stellt einen schachtförmigen Generator dar, in dessen oberem Theile sich eine conische Retorte befindet, welche von den aus der Rast und dem Gestell aufsteigenden Gasen umspült wird und zur Entgasung der kohlehaltigen Beschickung dient. Die „Obergase" entweichen getrennt von den „Untergasen", mit denen sie erst nach entsprechender Abkühlung der letzteren vereinigt werden können.

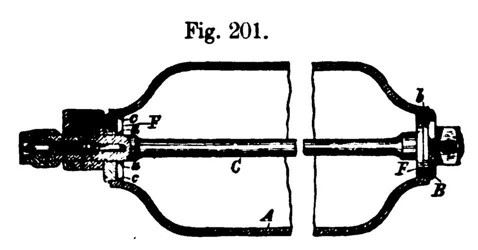
Fig. 200.



Diese Untergase entstehen durch die Verbrennung der aus der Retorte herabsinkenden Koks unter Zuführung sauerstoffreichen Windes und überhitzten Wasserdampfes, und ihre hohe Temperatur wird ebensowohl zur Heizung der Retorte als zur Ueberhitzung, gegebenenfalls auch zur Erzeugung des Wasserdampfes benutzt. Auf solche Weise lassen sich also in ununterbrochenem Betriebe stickstoffarme Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff herstellen.

Der Behälter für comprimirte oder verflüssigte Gase von Brins Oxygen Comp. (D. R. P. Nr. 112711) besteht aus einem zu beiden Enden sich verjüngenden röhrenförmigen Gehäuse *A* (Fig. 201). Die Enden dieses Gehäuses werden durch Hauben *B*, deren verengerter Theil *b* lose in den Hals des Behälters passt, mittels einer Zugstange *C*, welche sich durch den ganzen Behälter und durch die Hauben hindurch erstreckt, und deren eines Ende einen Theil des Auslassventils bildet, fest verschlossen gehalten. Ein Entweichen des Gases zwischen den Hauben und dem Hals des Behälters wird zweckmässig durch Ringe *F* aus weichem Metall oder anderem Material, deren Flantschen *a* und *c* durch den Gasdruck gegen den Bolzen bez. Hals des Behälters gedrückt werden, verhindert. Die Querschnittsfläche des Bolzens *C* ist mit Bezug auf die Fläche der inneren Seiten der Hauben *B* so bemessen, dass im Falle von übermässigem auf letztere wirkendem Druck der Bolzen über die Länge des Behälters hinaus gestreckt, und so in Folge Abhebens der Hauben *B* eine Explosionsgefahr beseitigt wird. — Der Behälter kann auch in der Weise hergestellt werden, dass das eine Ende durch Einnieten der Längszugstange dauernd fest verschlossen ist, während der Verschluss am anderen Ende durch einen Ventilkörper gebildet wird, welcher auf das freie Ende der Zugstange aufgeschraubt wird. In diesem Falle wird bei einem im Behälter herrschenden Ueberdruck in Folge der Ausdehnung der Zugstange der ganze Ventilkörper angehoben und somit die Explosionsgefahr beseitigt.

Fig. 201.



Wasser.

Trinkwasserprüfung. H. Erdmann (Z. angew. 1900, 33) meint, dass Salpetrigsäure im Wasser ein wichtiger Hinweis auf das Vorkommen pathogener Bakterien sei. 50 cc des zu prüfenden Wassers werden mit 5 cc einer salzsauren Sulfanilsäurelösung (2 g krystallisirtes sulfanilsaures Natrium im Liter) versetzt und nach 10 Minuten (in sehr verdünnter Lösung vollzieht sich die Diazotirung nicht momentan) etwa 0,5 g 1-Amido-8-naphtol-4-6-disulfosäure in fester Form (als saures

Alkalisalz) zugegeben. Es tritt bei Anwesenheit von salpetriger Säure eine leuchtend bordeauxrothe Färbung ein, welche in einer Stunde ihre volle Intensität erreicht. Zur quantitativen Bestimmung vergleicht man nach Verlauf dieser Zeit die erhaltene Färbung in bekannter Weise mit den gleichzeitig hergestellten Controlfärbungen. Zu diesen bedient man sich einer Millionstel-Normalnitritlösung, einer Hunderttausendstel-Normalnitritlösung und einer Zehntausendstel-Normalnitritlösung. Bei genauen Bestimmungen sind diese Lösungen durch Verdünnen von Normalnatriumnitrit mit Wasser frisch zu bereiten, da sich in so dünnen Nitritlösungen bald Mikroorganismen ansiedeln, durch deren Thätigkeit der Gehalt an salpetriger Säure mit der Zeit abnimmt. Aus demselben Grunde findet man beim längeren Aufbewahren der inficirten Wässer eine Abnahme des Salpetrigsäuregehaltes.

Nitrit im Trinkwasser. Nach L. Spiegel (Ber. deutsch. 1900, 639) ist die Empfindlichkeit des Erdmann'schen Reagens geringer, als die der Kaliumjodid-Stärke. Die der „Wasserprüfungsmethode Bagdad" beigegebene Gebrauchsanweisung, welche diese Reaction als ausschlaggebend für die Beurtheilung von Trinkwasser hinstellt, beruht auf unrichtigen bez. übertriebenen Vorstellungen über die Bedeutung des Auftretens von Nitrit im Wasser. Es ist u. A. durchaus verfehlt, anzunehmen, dass vorwiegend pathogene Bakterienarten Nitrite bilden. So finden sich vor Allem Quantitäten Nitrit, die im Vergleich zu den durch pathogene Mikroorganismen erzeugten recht beträchtlich genannt werden müssen, in den meteorischen Niederschlägen. Die salpetrige Säure ist weiter gerade dasjenige Product, welches am allerschnellsten, und zwar vielfach auch durch Bakterienthätigkeit, wieder verschwindet. Dem Nachweis von Nitrit kommt somit weder im positiven noch im negativen Sinne die ausschlaggebende Bedeutung für die Wasserprüfung zu, welche Erdmann ihm beilegt; nur die Gesammt-Untersuchung eines Wassers unter Berücksichtigung der Bodenverhältnisse gestattet ein einigermaassen zutreffendes Urtheil. — Für Laien empfiehlt sich jedenfalls nur ein Reagens, welches eine sehr auffällige Reaction erst bei einem wirklich verdächtigen Gehalte an Nitrit zeigt. Als solches schlägt Spiegel Guajacol oder Kreosot vor; ersteres gibt noch mit $\frac{n}{100000}$-Nitritlösung fast sofort, mit $\frac{n}{1000000}$-Lösung innerhalb $^1/_2$ bis 1 Std. eine deutliche Färbung. — Auch E. Schaer (das. S. 1232) spricht sich — mit Recht [1]) — gegen die Auffassung Erdmann's aus, dass der Nitritnachweis ausschlaggebend sei. — H. Mennicke (Z. angew. 1900, 235 u. 711) empfiehlt das Erdmann'sche Reagens, während sich G. Romijn (Chemzg. 1900, 145) sehr scharf gegen das ganze Verfahren Erdmann's ausspricht.

Wasserversorgung und Typhus. Lindemann (Centr. öffentl. Ges. 1900, Heft 10) führt aus, dass die Typhusepidemie in

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie des Wassers, 2. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1901).

Gelsenkirchen auf die Verunreinigung des Leitungswassers zurückzuführen sei.

Saalewasser. Nach dem Betriebsbericht des Bernburger Wasserwerkes für 1898/99 ergaben die täglichen Untersuchungen des Saalewassers, sowie des Grundwassers auf Salzgehalt für das Saalewasser Schwankungen von 3,596 und 0,174 g, im Leitungswasser alte Anlage 2,668 und 0,870 und im Leitungswasser neue Anlage 1,914 und 0,986 g Salz im Liter, weichen also von den Zahlen des Vorjahres ganz wenig ab. Die chemische Untersuchung des Leitungswassers ergab im Liter einen Gehalt von 8,2 mg Kieselsäure, 24,6 mg Chlorkalium, 1415,4 mg Chlornatrium, 11,7 mg salpetersauen Kalk, 344,4 mg schwefelsauren Kalk, 44 mg kohlensauren Kalk, 108 mg kohlensaures Magnesia, 23 mg organische Stoffe, Spur von Eisen; doch war das Wasser frei von Ammoniak, salpetriger Säure und Schwefelwasserstoff. Die Gesammthärte betrug 24,3 deutsche Härtegrade. Durch bakteriologische Untersuchungen wurden in 1 cc Wasser 30 bis 35 Bakteriencolonien gefunden.

Leitungswasser der Stadt Breslau nach den Jahresber. des chemischen Untersuchungsamtes (B. Fischer):

In 1 *l* Wasser waren enthalten mg	22. April 1896	4. Aug. 1896	2. Octbr. 1896	14. Jan. 1897
Gelöste Stoffe, davon	140	153	153	226
Glühverlust	41	32	12	24
Glührückstand	99	121	141	202
Chlor	10	11	8	23
Kieselsäure SiO_2	6	9	11	16
Schwefelsäure SO_3	22	19	19	28
Calciumoxyd CaO	37	41	42	64
Magnesiumoxyd MgO	5	7	8	13
Eisenoxyd + Thonerde	Sp.	Sp.	1	Sp.
Gesammt-Härte	4,26°	4,46°	4,95°	8,16°
Bleibende Härte	2,06°	2,00°	4,33°	1,97°
Verbr. an Kaliumpermanganat mg	13	18	17	29

Die Untersuchung der Breslauer Kanalwässer erfolgte während des Berichtsjahres regelmässig in monatlichen Zwischenräumen und zwar wurde jedesmal eine Probe des ungereinigten Kanalwassers bei der Haupt-Pumpstation am Zehndelberge entnommen (I), während von dem die Rieselfelder verlassenden „Rieselwasser“ zwei Proben zur Untersuchung gelangten, und zwar je eine aus den Hauptentwässerungsgräben oberhalb der Pumpstation Ransern (II) und an der Oswitz-Ranserner Grenze (III) (Tabelle S. 502 u. 503).

Eine Weissgerberei hatte einen Schadensersatzanspruch gegen eine oberhalb liegende Zuckerfabrik geltend gemacht, weil deren Abwässer im Jahre 1891 ihren Betrieb dadurch geschädigt hätten, dass auf den Fellen blaue Flecke entstanden waren. Festgestellt war, dass diese

In 1 l Wasser sind enthalten mg	April 1896			Mai 1896			Juni 1896		
	I	Entw. Gr.		I	Entw. Gr.		I	Entw. Gr.	
		II	III		II	III		II	III
Suspendirte Stoffe . .	331	22	20	472	15	16	283	8	23
organische Stoffe .	98	—	—	343	—	—	200	—	—
anorganische „ .	232	—	—	128	—	—	82	—	—
Gelöste Stoffe . . .	704	551	571	775	507	484	656	515	544
organische Stoffe .	209	45	82	167	46	41	140	26	35
anorganische „ .	495	506	489	608	461	443	516	489	509
Chlor	126	113	119	97	75	73	93	97	97
Kieselsäure	14	15	15	15	13	13	13	13	13
Schwefelsäure . . .	88	102	87	113	95	92	78	86	86
Salpetersäure . . .	—	7	21	—	37	45	—	3	24
Phosphorsäure . . .	8	—	—	11	—	—	9	—	—
Ammoniak	7	7	9	37	2	1	57	7	2
Gesammt-Stickstoff .	40	23	n. best.	42	14	15	60	18	20
Calciumoxyd . . .	75	92	96	93	97	88	83	92	81
Magnesiumoxyd . .	21	21	24	25	19	17	31	15	13
Eisenoxyd u. Thonerde	37	18	5	26	3	8	25	15	13
Gesammt-Härte . .	8,6°	9,3°	10,8°	6,74°	9,38°	8,60°	8,75°	9,50°	9,49°
Bleibende Härte . .	6,8°	4,9°	4,9°	3,01°	4,40°	4,67°	3,34°	4,25°	4,75°
$KMnO_4$-Verbrauch für 1 l Wasser . . .	315	23	44	134	19	16	163	25	16

In 1 l Wasser sind enthalten mg	Juli 1896			August 1896			September 1896		
	I	Entw. Gr.		I	Entw. Gr.		I	Entw. Gr.	
		II	III		II	III		II	III
Suspendirte Stoffe . .	344	22	20	297	15	28	350	14	16
organische Stoffe .	221	—	—	192	—	—	247	—	—
anorganische „ .	123	—	—	104	—	—	102	—	—
Gelöste Stoffe . . .	675	530	544	649	529	562	658	598	539
organische Stoffe .	147	23	43	143	37	44	131	55	35
anorganische „ .	528	507	501	505	492	518	526	543	504
Chlor	124	98	103	99	104	104	111	92	99
Kieselsäure	15	17	16	14	16	16	25	25	25
Schwefelsäure . . .	63	81	102	84	87	92	80	98	94
Salpetersäure . . .	—	2	23	—	2	39	0	23	37
Phosphorsäure . . .	16	—	—	13	—	—	10	0	0
Ammoniak	75	14	3	50	10	3	75	11	3
Gesammt-Stickstoff .	75	16	13	53	—	—	75	26	15
Calciumoxyd . . .	84	72	88	79	90	94	73	88	86
Magnesiumoxyd . .	20	20	20	23	20	21	17	17	17
Eisenoxyd u. Thonerde	19	15	7	35	13	3	33	10	21
Gesammt-Härte . .	8,96°	10,01°	9,75°	7,53°	8,83°	8,79°	8,17°	8,32°	8,32°
Bleibende Härte . .	3,45°	4,26°	3,75°	3,16°	2,93°	3,73°	4,03°	3,50°	3,85°
$KMnO_4$-Verbrauch für 1 l Wasser . . .	231	31	25	195	24	11	189	34	23

In 1 l Wasser sind enthalten mg	October 1896			November 1896			December 1896		
	I	Entw. Gr. II	Entw. Gr. III	I	Entw. Gr. II	Entw. Gr. III	I	Entw. Gr. II	Entw. Gr. III
Suspendirte Stoffe	334	13	8	876	38	19	512	42	22
organische Stoffe	234	—	—	305	—	—	316	—	—
anorganische „	100	—	—	571	—	—	196	—	—
Gelöste Stoffe	1133	668	595	707	544	579	772	544	557
organische Stoffe	413	234	127	338	101	129	158	45	50
anorganische „	720	434	468	368	442	450	614	499	506
Chlor	245	87	94	122	100	100	154	112	112
Kieselsäure	12	15	13	15	13	13	11	—	8
Schwefelsäure	90	84	98	58	79	104	90	96	113
Salpetersäure	—	3	18	—	—	7	—	—	4
Phosphorsäure	15	—	—	16	—	—	20	—	—
Ammoniak	69	6	3	44	9	3	42	5	2
Gesammt-Stickstoff	62	11	—	53	9	9	43	4	3
Calciumoxyd	90	127	130	95	114	137	95	100	97
Magnesiumoxyd	24	22	22	22	21	23	23	16	21
Eisenoxyd u. Thonerde	36	4	2	10	17	6	8	4	2
Gesammt-Härte	10°	9,04°	10,4°	9°	11°	10,5	9,76°	9,96°	10,42°
Bleibende Härte	4,02°	4,55°	5,12°	3,6°	5,9°	5,5°	4,32°	4,12°	4,68°
$KMnO_4$-Verbrauch für 1 l Wasser	304	37	25	366	57	27	420	61	55

In 1 l Wasser sind enthalten mg	Januar 1897			Februar 1897			März 1897		
	I	Entw. Gr. II	Entw. Gr. III	I	Entw. Gr. II	Entw. Gr. III	I	Entw. Gr. II	Entw. Gr. III
Suspendirte Stoffe	418	73	29	428	66	40	340	62	41
organische Stoffe	394	—	—	333	26	11	303	—	—
anorganische „	24	—	—	95	39	28	37	—	—
Gelöste Stoffe	841	544	599	874	576	555	587	519	532
organische Stoffe	187	78	91	244	79	39	121	45	66
anorganische „	654	466	508	630	497	516	466	473	465
Chlor	124	107	98	193	117	112	70	87	95
Kieselsäure	20	14	12	15	14	12	15	13	14
Schwefelsäure	72	90	92	78	77	81	109	87	90
Salpetersäure	—	2	7	—	—	11	—	Sp.	5
Phosphorsäure	12	—	—	19	—	—	8	—	—
Ammoniak	90	7	3	76	13	5	32	9	4
Gesammt-Stickstoff	81	—	—	79	14	10	29	11	9
Calciumoxyd	60	100	97	79	87	96	102	84	80
Magnesiumoxyd	30	25	22	24	19	22	26	19	19
Eisenoxyd u. Thonerde	3	1	Sp.	1	18	2	2	14	6
Gesammt-Härte	8,75°	9,97°	9,52°	8,25°	9,4°	9,4°	10,5°	9,5°	9,2°
Bleibende Härte	2,55°	4,95°	4,30°	4,5°	5,5°	5,5°	6,6°	4,5°	5,3°
$KMnO_4$-Verbrauch für 1 l Wasser	361	60	37	270	61	29	283	44	38

Flecke aus Schwefeleisen bestanden und auf den Fellen dann sichtbar wurden, wenn diese mit der Calciumsulfidsalbe zum Zwecke der Enthaarung behandelt worden waren. Alle Sachverständigen waren darüber einig, dass die Beschädigung durch eine lösliche Eisenverbindung hervorgerufen werde. In Folge des Einleitens der übrigens gerieselten Abwässer der Zuckerfabrik in den betr. Bach trat oberhalb der Weissgerberei reichliche Wucherung des Wasserpilzes Leptomitus lacteus auf. Ausserdem wurden dem Bache durch Drainagen grosse Mengen Eisenhydrat zugeführt. Letzteres wurde, wenn die Leptomitus-Rasen in Fäulniss geriethen, in Schwefeleisen übergeführt, und dieses lagerte sich gerade an der Weissgerberei als dicker, schwarzer Schlamm ab. Wurden nun die Felle in dem Bache geweicht, so lagerten sich Theilchen von Schwefeleisen auf den Wollhaaren ab und waren auch durch das darauf folgende Schweifen nicht gänzlich zu entfernen. Beim Abtropfen der Felle an der Luft entstand durch Oxydation des Schwefeleisens das in Wasser lösliche schwefelsaure Eisen, welches in die Felle eindrang und durch die Einwirkung des Schwefelcalciums wieder in Schwefeleisen zurückverwandelt wurde. Die Fleckenbildung liess sich nunmehr sowohl im Laboratorium, als auch in der Weissgerberei selbst beliebig oft hervorrufen, sie liess sich ferner dadurch vermeiden, dass man das Einweichen der Felle nicht in dem Bache selbst, sondern in Bottichen (unter Benutzung des schlammfreien Bachwassers) vornahm.

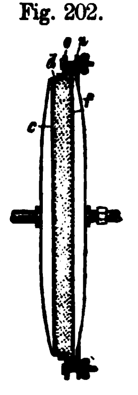
Algen des Hamburger Wasserwerkes. Versuche von O. Strohmeyer (Centr. Agric. Ch. 29, 145) ergaben, dass die vom Wasser mitgeführten Algen die Filtration durch 1 m dicke Sandfilter beeinträchtigen, indem sie sich zwischen den Sandkörnern zu vermehren beginnen und die Lücken bald verstopfen. Andererseits aber zeigte es sich, dass in Folge der durch Algen bewirkten Verengung der Lücken zwischen den Sandkörnchen die Schlammtheilchen weniger tief in das Filter nach unten vordringen, und dass das Filtrat freier von Bakterienkeimen wurde. Auch lässt sich das allzu rasche Verstopfen der Filter einigermaassen einschränken, wenn man dem Lichte freien Zutritt zu den Filtern lässt. Die bei ungehindertem Lichtzutritt kräftig assimilirenden Chlorophyceen üben alsdann einen sehr günstigen Einfluss auf den Bakteriengehalt des Wassers aus; so brachte Enteromorpha, tagsüber dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, den Keimgehalt von Leitungswasser schon nach 22 Stunden auf Null.

Die Filtrationsanlage von H. Springmann (D. R. P. Nr. 107 864), bei welcher in einem gemeinsamen Gehäuse mehrere Hohlkörper angeordnet sind, gestattet, den Filtrationsvorgang auch bei etwa stattfindender Reinigung der einzeln Filterkörper ununterbrochen durchführen zu können. Dies wird dadurch erreicht, dass die einzelnen Filterkörper oder Gruppen derselben in besondere Filtratkammern münden.

Filterdichtung. Nach E. de Haas (D. R. P. Nr. 106 229) ist von den beiden Filterblechen *c* und *f* (Fig. 202), welche die Filter-

schicht zwischen sich aufnehmen, *c* mit einem umgebogenen Rand *d* versehen, welcher ebenso wie das untere Blech *f* in einen Flantsch ausläuft. Ueber diese Flantsche ist ein Gummiring *h* von U-förmigem Querschnitt gelegt, gegen dessen äussere Flächen einerseits der Deckelflantsch *n*, andererseits der Trommelflantsch *o* durch Anziehen einer Flügelschraube gedrückt wird, so dass auf diese Weise, wie aus der Zeichnung ersichtlich, gleichzeitig sowohl eine Abdichtung der Filterbleche gegen die Trommelwandung als auch eine Abdichtung des Deckels gegen die Trommel selbst erreicht wird.

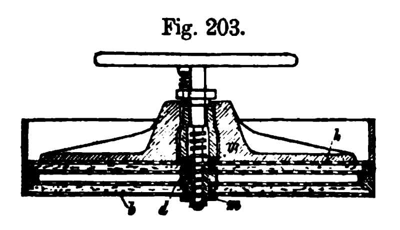
Fig. 202.



Filter. Nach A. M. Knoble (D. R. P. Nr. 107 251) sind die in einem Gehäuse angeordneten Filterelemente in der Weise hergestellt, dass auf der einen Seite mit centralen Rinnen versehene Thonplatten so auf einander gepresst sind, dass sie geschlossene Filterelemente bilden, die im Inneren mittlere Kanäle haben. Die einzelnen Elemente sind von Metallbändern umgeben, welche dazu dienen, den Elementen Festigkeit zu geben und dieselben im Gehäuse zu tragen. Der Abfluss des Filtrats aus den mittleren Kanälen wird dadurch bewirkt, dass die Metallbänder mit Gewindestutzen versehen sind, welche durch im Gehäuse angeordnete Oeffnungen hindurchgehend einerseits mit einem Ableitungsrohr, andererseits mit den centralen Kanälen communiciren.

Einrichtung zur Herstellung von Filterelementen. Nach C. Sellenscheidt (D. R. P. Nr. 113 847) ist auf den Enden einer Gewindebuchse *d* (Fig. 203) je eine Scheibe *m* angebracht, welche Scheiben durch entsprechende Oeffnungen der äusseren Siebplatten *b* hindurchtreten können und nach dem Zusammenpressen der Filtermasse so über die äusseren Siebplatten *b* gedreht werden, dass letztere in ihrer Lage unverrückbar festgehalten werden. — Wasserfilter desselben (D. R. P. Nr. 113 783).

Fig. 203.



Der Filterkammerbrunnen von C. Müller (D. R. P. Nr. 112 210) besteht aus einer beliebig grossen Anzahl über und neben einander gebauter runder oder eckiger, mit geeignetem Filtermaterial gefüllter Filterkammern *a* (Fig. 204 S. 506), welche direct oder mit ringartigen Ansätzen *d* in einander gebaut werden. Hierdurch wird eine beliebig grosse Filterfläche erzielt, durch welche das aus dem Erdreich eintretende Wasser seinen Weg nehmen muss, bevor es in den Hohlraum *c* und von hier nach dem erweiterten Brunnenrohr *e* des Filterkammerbrunnens treten kann.

Filtrirvorrichtung mit Absetzkammer, Vorfilter und Nachfilter von W. Reeves (D. R. P. Nr. 110 747) besteht aus einem in dem unteren Theil eines cylindrischen Behälters angeordneten Hauptfilter, über welchem ein trichterförmiger Einsatz in umgekehrter Stellung angeordnet ist. In Folge dieser Einrichtung entsteht ausser einer inneren conischen Kammer zwischen Behälter- und Trichterwandung noch eine äussere trichterförmige Ringkammer, welche als Absatzkammer und zur Aufnahme des im oberen Theil derselben angeordneten Vorfilters dient. — Die Filtration erfolgt in der Weise, dass das zu reinigende Wasser zunächst in die trichterförmige Absatzkammer eintritt und von hier, nachdem es das Vorfilter passirt hat, über den oberen Rand des trichterförmigen Einsatzes auf das Nachfilter gelangt.

Filter von K. Abraham (D. R. P. Nr. 110 971).

Wasserfilter. Nach A. Dervaux (D. R. P. Nr. 115 167) strömt das zu filtrirende Wasser durch das Rohr *E* (Fig. 205) in den

Fig. 204.

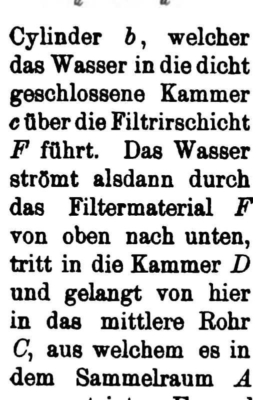
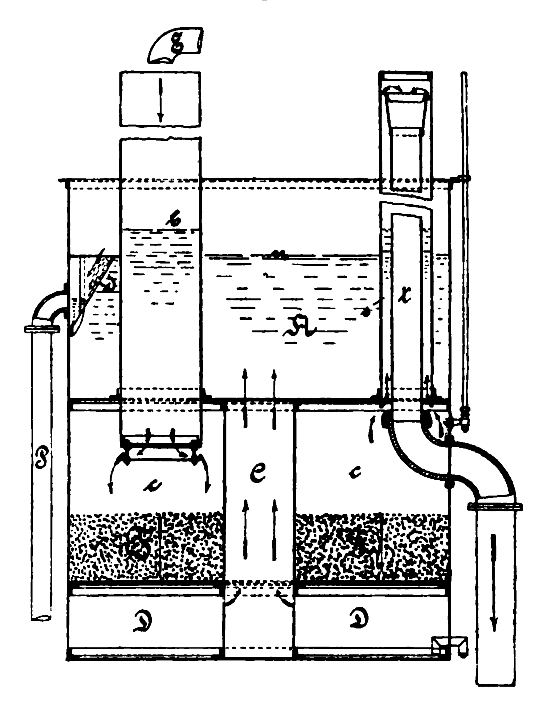


Fig. 205.



Cylinder *b*, welcher das Wasser in die dicht geschlossene Kammer *c* über die Filtrirschicht *F* führt. Das Wasser strömt alsdann durch das Filtermaterial *F* von oben nach unten, tritt in die Kammer *D* und gelangt von hier in das mittlere Rohr *C*, aus welchem es in dem Sammelraum *A* emporsteigt. Es verlässt diesen Sammelraum durch den Ueberfall *d* und das Abflussrohr *P*, so dass es beständig auf dem Niveau *n* erhalten wird. Das Filtermaterial *F* setzt dem Durchgang des Wassers einen mit der Menge des zurückgehaltenen Schlammes beständig wachsenden Widerstand

entgegen, so dass in dem Cylinder *b* der Spiegel des Rohwassers beständig steigen muss, während der Spiegel des filtrirten Wassers in dem Sammelraum *A* derselbe bleibt. In dem Sammelraum *A* ist nun weiterhin eine Glocke *s* angeordnet, welche oben geschlossen ist und unten mit dem Raum *c* in offener Verbindung steht. In dieser Glocke *s* befindet sich ein Rohr *t*, welches unterhalb des Filterapparates in den Schlammraum führt. Es ist ersichtlich, dass die Glocke *s* in Verbindung mit dem Rohre *t* einen Heber bildet, welcher nach Art desjenigen des Hauptpatentes wirken muss. — Ebenso wie das Rohwasser in dem Cylinder *b* mit dem zunehmenden, im Filtermaterial zurückgehaltenen Schlamm steigt, steigt auch der Rohwasserspiegel in der Glocke *s*, bis derselbe die obere Mündung des Rohres *t* erreicht hat. In diesem Augenblick tritt der Heber *s t* in Wirkung und saugt das filtrirte Wasser aus dem Raum *c* durch das Filtermaterial *F* von unten nach oben hindurch. Die Saugwirkung des Hebers *s t* dauert so lange, bis das im Behälter *A* und im Centralrohr *C* enthaltene Wasser durch das Filtermaterial hindurch zurückgesaugt ist, so dass durch den Raum *D* und das Filtermaterial *F* hindurch Luft in den Heber *st* eindringen kann. Das Filtermaterial ist alsdann gereinigt und der Apparat zur weiteren Arbeit bereit.

Filter. Nach A. Jolles (Z. angew. 1900, 666) wird das Filtermaterial in der Weise hergestellt, dass man ein feinmaschiges Gewebe aus Asbest u. dgl. mit einer dünnen Schicht von unlöslichen, feuerfesten und dabei porösen Stoffen überzieht bez. imprägnirt und diese Schicht mit Kieselfluormagnesium fest und unlöslich mit dem Gewebe vereinigt.

Versuche über Sandfiltration. Nach einem von G. Fuller bearbeiteten Bericht über Versuche zur Reinigung des Ohiowassers, mit welchem Cincinnati versorgt wird, handelt es sich neben der Verminderung der Keimzahl im Rohwasser noch besonders um die Klärung von den suspendirten trübenden Bestandtheilen, welche zu Zeiten des Hochwassers bis über 2 g in 1 *l* ausmachen können, herrührend aus dem diluvialen Lehm des Flussgebietes. Durch Klärbassins und Sandfiltration liess sich im Allgemeinen blankes Wasser erzielen; zu Zeiten starker Trübung des Ohiowassers musste jedoch zur chemischen Reinigung mittels Aluminiumsulfats mit nachfolgender Klärung und Filtration geschritten werden (etwa 20 mg Sulfat auf 1 *l* bei 50 bis 100 mg suspendirten Stoffen, bez. 300 bis 400 mg bei 2,6 g). Ferner wurde das Wasser erst durch Stehen vorgeklärt, dann mit Aluminiumsulfat versetzt und filtrirt; die oberste Filterschicht wurde zu ihrer Wiederbelebung von Zeit zu Zeit aufgeritzt, der Sand wurde im Filter selbst gewaschen durch Aufrühren und Durchspülen mit Reinwasser von unten nach oben. — Nach einem anderen Verfahren wurde das Rohwasser mit klarem Kalkwasser versetzt, geklärt und filtrirt, mit Kohlensäure (aus Bomben) versetzt und wieder filtrirt; auch diese Methode lieferte völlig blankes und fast keimfreies Wasser. (J. Gasbel. 1900, 42.)

Zum Reinigen von Wasser empfiehlt J. Henry (Rev. d'Hyg. 22, 233) „Aluminiumkalkpermanganatpulver", bestehend aus 3 Th.

Kaliumpermanganat, 10 Th. getrocknetem und gepulvertem Natriumalaun, 9 Th. ebenso behandeltem Natriumcarbonat und 3 Th. gelöschtem Kalk. 25 g oder höchstens 50 g dieses Pulvers genügen zur sicheren Sterilisation von 100 *l* Wasser, welches dadurch dauernd roth gefärbt werden muss. Zur Entfernung der ursprünglich vorhandenen wie der bei der Oxydation entstandenen Trübung und gleichzeitig des Permanganat-Ueberschusses dient ein reducirendes Filter, dessen Material Torffaser oder langhaariges Wollgewebe bildet. Das Verfahren soll eine absolut einwandfreie Wasserversorgung gewährleisten. (?)

Wasserreinigung durch Holzkohle. Malmejac (J. pharm. 1900, 5) brachte 1. ungewaschene, 2. gewaschene und 3. geglühte Holzkohle in Wasser, dessen Gehalt an organischen Stoffen bekannt war. Es zeigte sich, dass nach 4 Stunden die Reinigung durch ungewaschene Holzkohle noch nicht begonnen hatte; dieselbe führte vielmehr organische Stoffe dem Wasser noch zu. Mit kochend heissem destillirten Wasser gewaschene Holzkohle bewirkt eine beträchtliche Herabsetzung der Menge an organischen Stoffen im Wasser, die Reinigung durch geglühte Holzkohle jedoch geht am weitesten. Diese scheidet nach 4 Stunden etwa 50 Proc. der in alkalischem Wasser wägbaren organischen Stoffe aus diesem aus und 33 Proc. der in angesäuertem Wasser wägbaren. Jedoch existiren stets im Wasser durch Kohle nicht absorbirbare organische Stoffe.

Wasserreinigung mit Brom. A. Pfuhl (Z. Hyg. 33, 53) prüfte das Schumburg'sche Verfahren (J. 1897, 536). Für 1 *l* Wasser genügen 60 mg Brom. Zur Entfernung des Broms wendet Schumburg neuerdings schwefligsaures Natron an, und zwar in Form von Tabletten, welche je 95 mg dieses Salzes, ausserdem 40 mg kohlensaures Natron und 25 mg Mannit enthalten und sich leicht in Wasser lösen. — Pfuhl fasst die Ergebnisse seiner Versuche folgendermaassen zusammen: 1. In den nach Schumburg's Verfahren behandelten Wässern verschiedenster Herkunft mit einem Maximalgehalt von 3,524 g organischer Substanz bei einer Gesammthärte von 31,36°, denen Reinculturen von Cholera, Typhus und Staphylococcus pyog. aur., sowie mit Choleravibrionen vermischter Stuhlgang und typhusbacillenhaltiger Urin zugesetzt waren, kamen nur dreimal Cholera und dreimal Typhusbacillen zum Wachsthum, während viermal über die Natur der angegangenen Colonien Zweifel bestanden. Alle übrigen Aussaaten erwiesen sich als abgestorben, wogegen sämmtliche Controlplatten ausnahmslos unzählige Colonien der pathogenen Keime enthielten. Die Saprophyten waren stets ganz erheblich vermindert, daher ist die Wirkungsart und der Werth der ganzen Methode sehr hoch anzuschlagen. 2. Zur Erreichung einer sicheren Abtödtung aller in Frage kommenden pathogenen Keime im Wasser ist nach Zusatz des Broms ein sehr sorgfältiges Umrühren des Gemisches nothwendig, da sonst in Folge des höheren specifischen Gewichtes der Bromlösung die oberen Schichten des Wassers fast bromfrei bleiben. 3. Das zur Auflösung des Neutralisirungssalzes dienende

Wasser muss unter allen Umständen erst durch den entsprechenden Bromzusatz gereinigt sein. 4. Bei Wasserarten von unbekannter chemischer Beschaffenheit empfiehlt es sich, sofort mehr als 10 cc der Stammlösung auf 1 *l* Wasser zuzusetzen. Einen Anhalt gibt die auftretende Gelbfärbung, die ungefähr 2 bis 3 Minuten bestehen bleiben muss. Je härter, bez. reicher an organischen Substanzen ein Wasser ist, desto mehr Bromlösung beansprucht es, wenn die keimtödtende Wirkung eine zuverlässige sein soll. 5. Am besten wird gleich eine grössere Menge Wasser (25 bis 50 *l*) auf einmal bromirt. 6. Wegen der die Schleimhäute stark reizenden Einwirkung der Bromdämpfe ist die Herstellung der Stammlösung nicht in geschlossenen bewohnten Räumen vorzunehmen. Das Einathmen der Dämpfe ist möglichst zu vermeiden. 7. Der Geschmack der nach Schumburg behandelten Wässer ist im Vergleich mit den nicht behandelten etwas weniger frisch und leicht laugenartig, an abgestandenes Selterswasser erinnernd. Ihr Genuss kann lange Zeit hindurch ohne jede Störung des Allgemeinbefindens und ungünstige Beeinflussung der Verdauungsorgane stattfinden.

Sterilisation von Wasser durch Chlor und Jod versuchte M. Kaess (Pharmzg. 1900, 471). Darnach ist Jod in der für die Praxis brauchbaren Concentration durchaus ungenügend; dagegen ist der Chlorkalk nach einer halben Stunde und die Schumburg'sche Bromlösung bereits nach 5 Minuten im Stande ein ungemein stark bakterienhaltiges Wasser in ein keimfreies zu verwandeln. Bei Chlorkalk kostet die Sterilisirung von 6 hl Wasser einschliesslich des Neutralisirungsmittels 30 Pfg., dagegen kosten die Reagentien für die Bromsterilisirung für 6 hl 9 Mk.

Wasserenteisenung, Vortrag von O. Kröhnke (Z. angew. 1900, 1154).

Enteisenen von Grundwasser im Untergrunde selbst von G. Oesten (D. R. P. Nr. 114709). Abweichend von der bisherigen Technik der Grundwasserenteisenung, wobei das an die Erdoberfläche beförderte Grundwasser durch Lüftung und Filtration von seinem Eisengehalte befreit wird, soll die Enteisenung des eisenhaltigen Grundwassers bereits im Untergrunde selbst vorgenommen werden, so dass Lüftung wie Filtration in Fortfall kommen. Das Verfahren besteht darin, dass eisenfreies sauerstoffhaltiges Wasser in die einen Rohrbrunnen umgebende Bodenschicht geleitet und dadurch der Eisengehalt des Grundwassers im Boden selbst niedergeschlagen wird, so dass, da der Boden als Filter das niedergeschlagene Eisen zurückhält, eisenfreies Wasser aus dem Brunnen gefördert werden kann.

Hand-Enteisenungsapparat von Oesten (D. R. P. Nr. 115519). In dem Durchlüftungsbehälter *a* (Fig. 206 u. 207 S. 510) ist der mit Drahtbügeln ausgestattete Schläger *b* angeordnet, welcher mittels der Handkurbel *c* und des Rädervorgeleges *d* in schnelle Umdrehung versetzt werden kann, wobei das in diesen Behälter eingegossene eisenhaltige Wasser in innige Berührung mit der Luft gebracht wird. Nach

beendeter Durchlüftung lässt man das Wasser durch das Ventil *e* in das unter dem Behälter *a* angeordnete Filter *f* fliessen, das in seinem unteren Theil mit einer geeigneten Filtermasse *g* versehen ist. Von dem unteren Theil des Filters führt das Rohr *h* nach oben in den Reinwasserbehälter *k*, welcher den Filterbehälter *f* concentrisch umschliesst. Das in den Filterraum *f* fliessende Wasser wird das Filtermaterial *g* durchdringen, welches das ausgeschiedene Eisenoxydhydrat und die sonstigen Verunreinigungen zurückhält. Das filtrirte Wasser steigt in dem Rohr *h* empor und tritt durch die am oberen Ende desselben angebrachten Löcher *i* in den Reinwasserbehälter *k*, aus welchem es durch den Hahn *l* abgelassen werden kann. Dadurch, dass der Reinwasserbehälter den Filterraum umschliesst und oberhalb der Filtermasse liegt, ist das durchlüftete Wasser gezwungen, eine Zeit lang mit dem Filtermaterial in Berührung zu bleiben, so dass die Absetzung des ausgeschiedenen Eisenoxydhydrats unbedingt erfolgen muss. — Wenn die Filtermasse gereinigt werden soll, schüttet man das Reinigungswasser in den Reinwasserbehälter *k*, so dass es durch das Rohr *h* in den unteren Theil des Filterbehälters und die Filtermasse, die inzwischen umgerührt wird, von unten nach oben durchdringt, um dann durch den Hahn *m* auszutreten.

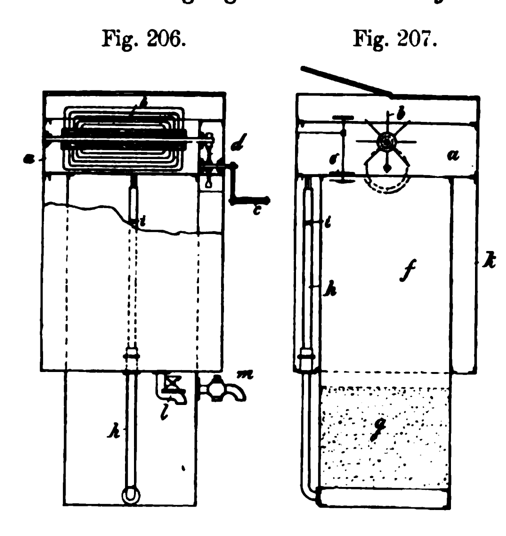


Fig. 206. Fig. 207.

Vorrichtung zum Vorwärmen und Reinigen von Kesselspeisewasser. Nach L. Carrer (D. R. P. Nr. 108 044) sind auf einem Holzrahmen *c* (Fig. 208 u. 209) mit durch Scheidewände abgetheilten Kammern *e* in

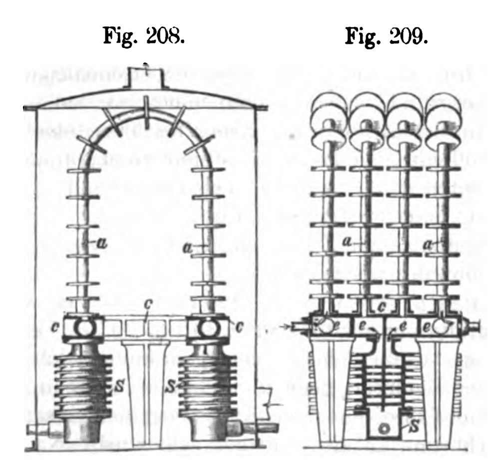


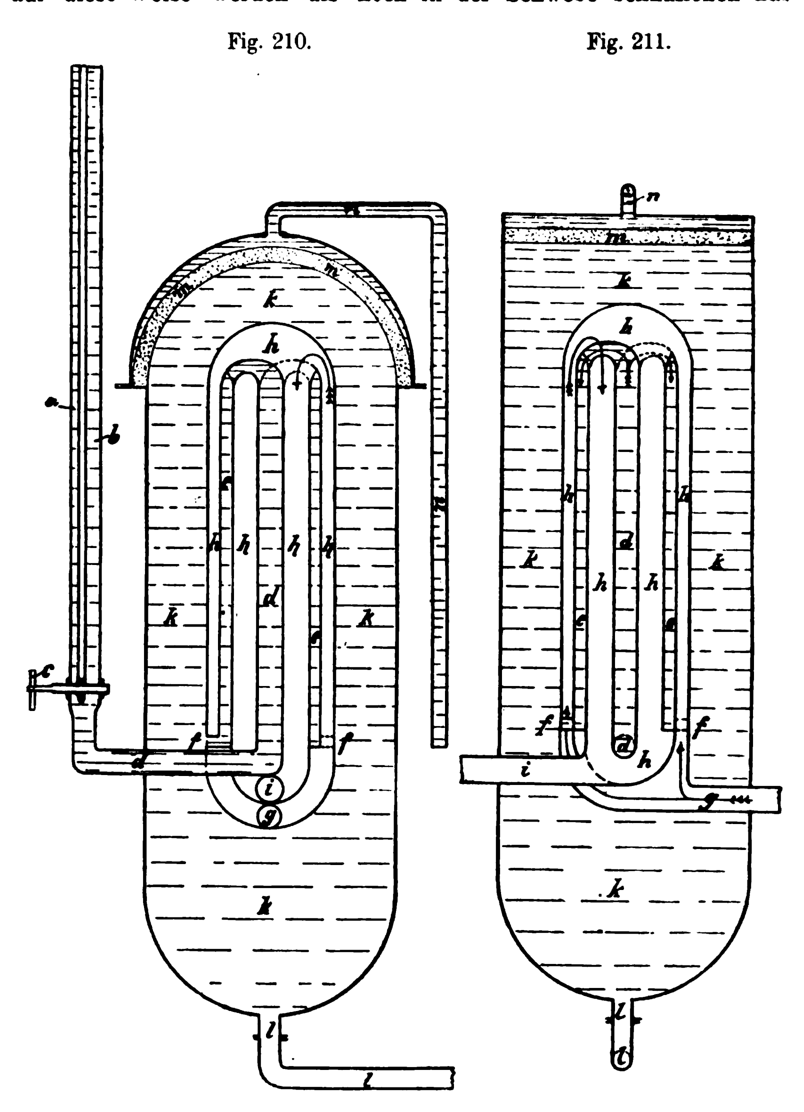
Fig. 208. Fig. 209.

Bogenform senkrecht auf- und absteigende Wasserröhren *a* angeordnet. Das Wasser tritt aus der einen Kammer *e* durch den auf- und absteigenden Schenkel eines Rohres *a* in eine zweite gegenüberliegende Kammer, aus dieser nach Durchlaufen eines getheilten Schlammfängers *S* in eine nebenliegende Kammer *e* und von hier durch ein zweites Rohr *a* zurück in eine vierte Kammer, dann wieder durch einen zweiten Schlammfänger *S* in eine nebenliegende Kammer und aus dieser durch ein drittes Bogenrohr zurück, u. s. w. — Filter für Dampfkesselspeisewasser von H. Schmidt (D. R. P. Nr. 113 917).

Wasserreinigungsapparat von C. Anschütz (D. R. P. Nr. 116 748). Während das ungereinigte Wasser unter Druck durch Rohr *a* (Fig. 210 u. 211 S. 512) eingeleitet wird, werden durch das engere Rohr *b* die die Reinigung bewirkenden, in Wasser aufgelösten Chemikalien zugeführt. Mit Ventil *c* werden die Rohre *a* und *b* geöffnet oder geschlossen und dadurch sowohl der Durchgang der in Wasser aufgelösten Chemikalien wie des zu reinigenden Wassers bewirkt bez. abgestellt. Die beim Aufsteigen in dem Rohre *d* sich gleichmässig mischenden Flüssigkeiten treten von hier aus durch Kanal *e* in den eventuell mit Dampf geheizten Vorwärmer, um bei *f* auszutreten. Um die Mischung des Wassers mit der Salzlösung zu befördern, ist die Summe der Querschnitte der Rohre *e* kleiner gewählt als der Querschnitt von Rohr *d*, wodurch den Flüssigkeiten in den verschiedenen Rohren verschieden grosse Geschwindigkeiten ertheilt werden. Bei dieser Anordnung wird also zunächst dem mit der Fällungsflüssigkeit versetzten Wasser eine gewisse einzustellende Geschwindigkeit gegeben, welche im Allgemeinen nicht allzu gross sein wird, zugleich aber wird dem Gemisch in den Rohren *e* zum besseren Ausgleich der Fällungsflüssigkeit mit dem zu reinigenden Wasser eine erhöhte Geschwindigkeit ertheilt und bewirkt, dass beim Austritt des Flüssigkeitsgemisches aus den Rohren *e* in das grössere Absatzgefäss die unter erhöhtem Druck mit Beschleunigung austretenden Flüssigkeitsmengen in dem grösseren Gefäss allmählich wiederum eine verlangsamte Bewegung annehmen, wodurch die Reibung der Flüssigkeitstheilchen mit den in entgegengesetzter Richtung herabfallenden ausgeschiedenen Schlammpartikeln sich vergrössert und bewirkt wird, dass die niedersinkenden Schlammpartikel mit der langsam aufsteigenden Flüssigkeit möglichst lange in Berührung bleiben, so dass eine völlige Abscheidung der auszufällenden Salze erreicht wird. — Falls der Apparat mit Dampfheizung betrieben werden soll, tritt der Dampf durch Rohr *g* ein, umspült die Rohre *d* und *e*, erfüllt die Kanäle *h* und überträgt dadurch den grössten Theil seiner Wärme auf die in ihnen enthaltenen, bei *f* austretenden Flüssigkeiten sowie auf das den Vorwärmer umgebende Wasser. Durch Rohr *i* erfolgt der durch Hahnstellung regelbare Austritt des condensirten Dampfes, dessen Wärme später eventuell noch weiter ausgenutzt werden kann. Dadurch, dass das mit der hinreichenden Menge Salzlösung versehene Wasser im unteren Theil des Apparates bei *f* dem Vorwärmer entweicht und sodann aufsteigt, findet ein Auf-

wirbeln der bereits ausgeschiedenen Niederschläge statt, weil diese das Bestreben haben, in der entgegengesetzten Richtung zu Boden zu fallen; auf diese Weise werden die noch in der Schwebe befindlichen aus-

Fig. 210. Fig. 211.



geschiedenen leichteren Theile mechanisch mit niedergerissen und die Abscheidung beschleunigt. Die ausgeschiedenen schweren und schlammbildenden Rückstände setzen sich allmählich in dem unteren Theil des Apparates *k* zu Boden, von wo sie nach Bedarf durch Rohr *l* abgelassen

werden können. — Durch diese Dampfheizung kann der Apparat sowohl während des Vermischens der Fällungsflüssigkeit mit dem Wasser als auch während des Absetzens der Schlammtheile auf jede beliebige, als zweckmässig erachtete Temperatur gebracht werden und die Höhe der Temperatur ganz nach Wunsch, den Bedürfnissen entsprechend, abgeändert werden. Hat z. B. durch das Zuleiten von Dampf die Temperatur eine Höhe erreicht, welche für die Ausfällung der auszuscheidenden Salze schon zu hoch ist, so kann durch Abstellen des Dampfes und dadurch, dass man durch die Dampfzuleitungsrohre anstatt Dampf atmosphärische Luft unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck leitet, sehr schnell eine Abkühlung auf die gewünschte Temperatur bewirkt werden. Dadurch, dass sich in dem Vorwärmer die Salzlösung und das ungereinigte Wasser während des Durchganges durch die Rohre *d* und *e* unter gleichzeitiger Zufuhr von Wärme mit einander mischen, wird die Ausscheidung beschleunigt, die Leistungsfähigkeit des Apparates also erhöht. Das im oberen Theile des Apparates befindliche klare Wasser tritt durch die Sandfilter *m* hindurch, wobei es eine abermalige mechanische Reinigung erfährt, und wird darnach durch das Rohr *n* zur Verwendungsstelle fortgeleitet. — Wesentlich ist, dass durch Anbringen der Sandfilter *m*, welche etwaige in dem Wasser mit emporgestiegene Rückstände zurückhalten, Sorge getragen ist, dass nur klares Wasser durch das Rohr *n* abfliessen kann. Anstatt Sandfilter kann man auch Filterkörper aus Kohle, gebranntem Thon oder anderen geeigneten porösen Stoffen anwenden. — Reinigungen der Filter *m* sind fast ausgeschlossen, da der an ihnen etwa angesetzte Schlamm von selbst wieder abfällt, sobald der Apparat ausser Betrieb ist. Sollte eine Reinigung aber trotzdem nöthig werden, so kann dies durch Durchpressen von Wasser, Dampf oder Luft in umgekehrter Richtung, also durch *n*, erfolgen; eine Erneuerung der Filterkörper *m* ist auf diese Weise nur selten erforderlich.

Einwirkung von Wasser auf Blei. Nach Bisserié (Bull. Pharmacol. 1900, 271) wird Blei in reinem Wasser bei Luftzutritt oxydirt, es oxydirt sich ebenfalls bei Luftabschluss, und zwar schneller, wenn es mit Kupfer in Verbindung steht. Gewisse in Lösung befindliche Salze hemmen diese Wirkung des Wassers auf das Blei, selbst bei Luftzutritt und bei Gegenwart von Kupfer; dieses sind die Sulfate und noch mehr die Bicarbonate. Andere in Wässern vorkommende Salze (Chloride, Nitrate und dgl.) hemmen den Angriff auf das Blei nicht, wenn dieses mit Kupfer verbunden ist. Die Nitrate heben sogar die Wirkung der Bicarbonate auf. — Ebenso wie das Wasser greifen alle Salzlösungen das Blei mehr oder weniger an, wenn dieses mit irgend einem anderen Metall (Kupfer, Eisen, Nickel) in Verbindung steht. Das Product dieses Angriffes ist immer Bleioxydhydrat. Am heftigsten wirken ein reines Wasser, dann die gelösten Nitrate und Chloride. Hier findet schon eine schwache Einwirkung bei blossem Luftzutritt, ohne Gegenwart anderer Metalle, statt. Die Einwirkung der Bicarbonate, der Kohlensäure und

der Sulfate ist zwar auch eine energische, sie wird aber sehr bald nahezu aufgehoben durch den sich bildenden das Blei vor weiterer Einwirkung schützenden Belag von Bleicarbonat bez. Sulfat. Alle bisher vorgeschlagenen Mittel zur Entfernung etwa gelösten Bleies aus dem Trinkwasser sind praktisch undurchführbar. Da Bleiröhren aber bei Anlage von Wasserleitungen unentbehrlich sind, so wird hauptsächlich darauf zu achten sein, dass die aus anderen Metallen bestehenden Theile, wie Hähne und dgl., nicht in unmittelbarer Verbindung mit dem Bleirohr stehen [1]).

Kesselspeisewasser. Nach C. Cribb (Anal. 1900, 169) findet eine Zersetzung von Chlormagnesium beim Eindampfen einer Lösung auf dem Wasserbade nicht statt; eine solche tritt erst in geringem Maasse bei etwa 150° ein. Eine kalkgesättigte Lösung lässt sich auch bei Gegenwart von Eisen concentriren, ohne Salzsäure abzugeben. Beim Erhitzen unter Druck tritt eine Zersetzung unter Ausscheidung von Magnesiumoxyd ein. Das Wasser, welches in einem Kessel unter 14 Atm. Druck verdampfte, enthielt (mg im Liter):

	anfänglich	nach 1 Tage	nach 7 Tagen	nach 24 Tagen
Abdampfrückstand	330	1061	1710	3417
Chlor (Cl)	28	149	411	900
Kohlensäure (CO_2)	13	10	12	35
Schwefelsäure (SO_3)	113	410	496	825
Kalk (CaO)	73	80	53	92
Magnesia (MgO)	13	28	5	0

Dividirt man jetzt z. B. den Chlorgehalt nach einem Tage durch den ursprünglichen (14,95 : 2,85), so erhält man den Concentrationsfactor für Chlor = 5,2. Nimmt man diesen als Maassstab und rechnet die anderen Bestandtheile entsprechend um, so erhält man ein Bild von der Abnahme der einzelnen Bestandtheile; von diesen waren noch vorhanden:

Bestandtheile	anfänglich	nach 1 Tage	nach 7 Tagen	nach 24 Tagen
Abdampfrückstand	330	202	118	105
Chlor (Cl)	28	28	28	28
Kohlensäure (CO_2)	13	2	1	1
Schwefelsäure (SO_3)	113	78	34	25
Kalk (CaO)	73	15	4	3
Magnesia (MgO)	13	5	0	0

Die Steigerung des Druckes ist bei den meisten Substanzen mit einer Vergrösserung der Löslichkeit verbunden; zwischen 194° und

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie des Wassers, 2. Aufl. (Braunschweig 1901).

205° trat eine beträchtliche Abnahme der Salze ein, augenscheinlich durch Ausfallen von Calcium- und Magnesium-Sulfaten, welche bis dahin langsam zugenommen hatten, da die Sättigungsgrenze noch nicht erreicht war. Von Magnesium blieb ein beträchtlicher Theil in Lösung. Dies hatte seinen Grund in der Thatsache, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem Calciumcarbonat und gelöstem Magnesiumsulfat oder von festem Magnesiumcarbonat und gelöstem Calciumsulfat immer Magnesiumsulfat gelöst bleibt und Calciumcarbonat sich abscheidet.

Verhalten von Magnesiasalzlösungen bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk unter Druck. Von A. Röhrig und Treumann (Z. öffentl. 1900, 241) wurden die betreffenden Lösungen erhitzt, bis der beabsichtigte Druck erreicht war, dann entlastet und untersucht:

Versuch mit 1 Proc. Chlormagnesium entsprechend 4,211 g MgO im Liter unter Zusatz einer äquivalenten Menge $CaCO_3$ (10,498 g im Liter).

	Ueberdruck von	5 Atm.	10 Atm.	15 Atm.
Im Liter CaO	gelöst vorhanden	1,385 g	2,240 g	2,750 g
„ „ MgO	„ „	3,300 „	2,579 „	2,206 „
„ „ „	ausgeschieden	0,911 „	1,632 „	2,005 „
Demnach				
MgO	gelöst	78,3 Proc.	61,2 Proc.	52,4 Proc.
„	ausgeschieden	21,7 „	38,8 „	47,6 „

Bei weiteren Versuchen wurde ausschliesslich unter Zusatz einer äquivalenten Menge kohlensauren Kalks gearbeitet.

Versuch mit 0,1 Proc. $MgCl_2$ unter Zusatz von 1,0498 g $CaCO_3$ entsprechend 0,4211 g MgO im Liter.

	Bei einem Ueberdruck von	5 Atm.	10 Atm.	15 Atm.
Im Liter CaO	gelöst vorhanden	0,232 g	0,396 g	0,566 g
„ „ MgO	„ „	0,2516 „	0,149 „	0,1022 „
„ „ „	ausgeschieden	0,1695 „	0,2721 „	0,3189 „
Demnach				
MgO	gelöst	59,7 Proc.	35,4 Proc.	24,2 Proc.
„	ausgeschieden	40,3 „	64,6 „	75,8 „

Versuch mit 1proc. Lösung krystallisirter schwefelsaurer Magnesia, enthaltend 1 Proc. $MgSO_4$ = 3,352 g MgO im Liter unter Zusatz von 8,304 g $CaCO_3$ im Liter.

	Bei einem Ueberdruck von	5 Atm.	10 Atm.	15 Atm.
Im Liter CaO	gelöst vorhanden	0,439 g	0,476 g	0,658 g
„ „ MgO	„ „	3,109 „	2,761 „	2,743 „
„ „ „	ausgeschieden	0,243 „	0,591 „	0,609 „
Demnach				
MgO	gelöst	92,7 Proc.	82,4 Proc.	81,8 Proc.
„	ausgeschieden	7,3 „	17,6 „	18,2 „

Bei einstündigem Erhitzen auf 15 Atm. wurde sowohl aus Chlormagnesium- wie auch Magnesiumsulfatlösungen durch Calciumcarbonat sämmtliche Magnesia als Hydrat gefällt.

Apparat zum Titriren des Sodagehaltes von Kesselwasser oder der dem Kesselwasser zuzusetzenden Menge Soda von Erfmann (D. R. P. Nr. 116 128) ist gekennzeichnet durch zwei unten mit Hähnen versehene Glasgefässe, deren eines mit einer luftdicht eingesetzten,

herausnehmbaren Pipette und einer experimentell festgestellten Eintheilung ausgestattet ist, und durch ein die beiden Glasgefässe verbindendes Rohr, in dem ein an das Glasgefäss anschliessendes Filter mit constantem Niveau angebracht ist.

Angriff des Eisens durch Wasser. Eine Heizschlange in einem Heisswasserbehälter war stark angerostet; die Rostbildungen bez. Warzenmasse hatte folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd	70,22 Proc.
Eisenoxydul	13,12
Glühverlust	7,05
Kohlensäure	3,12

Nach E. Heyn (M. Vers. 1900, 38) war die Warzenbildung lediglich durch die wagrechte Lage der Heizschlange, welche das Haften von Luftblasen erleichterte, veranlasst. Die Wirkung der Kohlensäure bei Luftabschluss scheint eine rein lösende zu sein.

Abwasser. Das Reinigungsverfahren für Spüljauche von P. Ehestaedt (D. R. P. Nr. 114 281) beruht auf der Beobachtung, dass bei Einleitung einer Gährung unter erhöhter Temperatur, etwa bei 25 bis 45°, der in den Spüljauchen enthaltene Schlamm sich in zwei Theile spaltet, wovon der eine, und zwar der weitaus geringere, zu Boden sinkt, während der andere, der Menge nach weitaus vorherrschende, an die Oberfläche steigt und hier eine dichte, voluminöse und ziemlich fest zusammenhängende Masse bildet, so dass in den betreffenden Behältern auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dicke, ziemlich widerstandsfähige Schlammschicht schwimmt. Es wird der zu Boden gesunkene Schlamm durch Pumpwerke von dort entfernt und auf die an der Oberfläche schwimmende Schlammdecke aufgebracht. Es entsteht hierdurch nicht die Gefahr, dass diese Schlammdecke zerreisst, denn einmal ist der schwimmende Schlamm durch die in ihm eingeschlossenen Gase und Fasertheilchen so leicht, dass er bedeutende Tragfähigkeit hat, anderentheils ist er aber von genügender Consistenz, um nicht nach der Seite hin auszuweichen und den aufgepumpten flüssigen Schlamm durchfliessen zu lassen. Selbstverständlich hat man dafür zu sorgen, dass kein scharfer Strahl die Schlammdecke trifft, vielmehr muss man den flüssigen Schlamm in ruhigem Strom, etwa durch ein breites Gefluder, langsam auf ihn auffliessen lassen. Der schwimmende poröse Schlamm bildet hierhei ein gutes Filter für den flüssigen aufgepumpten Schlamm. Die Schlammdecke kann nun von der Oberfläche der Flüssigkeit in leichter Weise entfernt werden. Als einfachstes Mittel genügt eine Schaufel, um ihn in compacten Stücken abzustechen und abzuheben. Er braucht dann nur in durchlochten Wagen kurze Zeit über der Grube zu stehen, um abzutropfen, und kann dann in irgend einer Weise verwendet bez. an geeigneten Orten getrocknet werden.

Verfahren zur Reinigung von Abwässern von R. Claus (D. R. P. Nr. 116 363) ist gekennzeichnet durch Auftriebsdrainage in einem nach unten hin wasserundurchlässigen Gährboden mit Zuführung

des Wassers in die untere Schicht des Gährbodens und Abführung desselben oberhalb des Gährbodens.

Verfahren, Abfallwässer mittels Drainage in einen zur Reinigung durch Chemikalien geeigneten Zustand zu bringen von A. Proskowetz (D. R. P. Nr. 114 812) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Abwasser, nachdem es das primäre Drainfeld überfluthet und durchsickert, sowie in einem Brunnen sich gesammelt hat, die folgenden Felder nicht überfluthet, sondern, ohne an die Oberfläche zu treten, je mittels höher und tiefer liegender Drainrohre und Brunnen in der Richtung von oben nach unten durchzieht.

Reinheitsgrad von Kanalwasser. Nach W. J. Dibdin und G. Thudichum (J. Chemical 1900, 497) steht der Sauerstoffgehalt eines Wasserlaufes in inniger Beziehung zu den Verunreinigungen, die ihm zugeführt werden. Die Abwässer verbrauchen den Sauerstoff, wie sie ihn aus der Atmosphäre aufgenommen haben. Die einem Fluss zugeführten Verunreinigungen setzen auch dessen Sauerstoffgehalt herunter. Sie können jedoch ohne Gefahr in dem Maasse zugeführt werden, dass sich der Sauerstoffgehalt auf mindestens 50 Proc. des möglichen Maximums hält.

Verunreinigung der Limmat durch die Abwässer der Stadt Zürich bespricht J. Thomann (Z. Hyg. 33, 1). Seit den vor 10 Jahren von Schlatter ausgeführten Untersuchungen haben sich die Verhältnisse, welche die Verunreinigung der Limmat beeinflussen, erheblich geändert. 1889 führte der Schmutzwasserkanal die Abfallstoffe aus etwa 4200 Häusern mit 67 000 Menschen der Limmat zu; die durchschnittliche Schmutzwassermenge betrug an regenlosen Tagen 17 000 bis 20 000 cbm = 200 bis 250 *l* die Secunde. Gegenwärtig sind 8400 Häuser mit etwa 125 000 Einwohnern an die Kanalisation angeschlossen; die durchschnittliche Schmutzwassermenge beträgt jetzt ungefähr 750 *l* die Secunde = 60 000 cbm im Tag. — Sämmtliche Proben wurden in der Mitte des Flusses, von einem Schiff oder von Brücken aus entnommen. Aus den Ergebnissen der ausgeführten bakteriologischen Untersuchungen Thomann's geht hervor, dass von der Einmündungsstelle der Kanalisation in die Limmat der Keimgehalt der letzteren flussabwärts bis 15 km unterhalb der jetzigen Einmündungsstelle der Siele der Stadt Zürich, mit wenigen Ausnahmen, stetig Abnahme, dann aber in Wettingen wieder eine Zunahme aufwies, welche mit der besonderen Beschaffenheit des Flussbettes (Einengung des Flusslaufes und dadurch bedingte Aufwühlung des Grundschlammes) im unteren Theile des Untersuchungsgebietes in Zusammenhang stehen dürfte. Bei der bakteriellen Selbstreinigung der Limmat spielt die Sedimentirung die grösste Rolle. Die Belichtung kann nur zeitweise von wesentlichem Einflusse sein und kommt an trüben nebeligen Tagen, die dort sehr häufig sind, praktisch kaum in Betracht. Die Keimverminderung ist auch nicht auf einfache Verdünnung zurückzuführen, da die ohnehin nicht bedeutenden Zuflüsse der Limmat damals nur wenig

Wasser führten. Die allmähliche Selbstreinigung stromabwärts liess sich durch die bakteriologische Untersuchung besser verfolgen, als durch chemische Analyse (? F.). Beim Vergleiche mit den Schlatter'schen Resultaten ist zu erkennen, dass das Limmatwasser nur in einem Falle, 15 km unterhalb der Durchmischungsstelle, wieder ungefähr die frühere quantitative bakterielle Beschaffenheit zeigte. In anderen Fällen war die Keimzahl um etwa die Hälfte höher, als vor Einleitung der Schmutzwässer. Immerhin gibt die Steigerung der Verunreinigung der Limmat keine Veranlassung zu wesentlich vermehrten Bedenken gegen die Einleitung der Schmutzwässer der Stadt Zürich.

Versuche über die Klärung des Kanalwassers der Stadt Hannover bespricht H. Schwarz (Z. angew. 1900, 934). Hierbei waren zunächst zwei wesentliche Fragen zu lösen: 1. Welchen Einfluss übt die Durchflussgeschwindigkeit bei einem Klärbecken von bestimmter Länge und Ausbildung auf die Sedimentation der organischen Schwebestoffe? 2. Wie wirkt die Beckenlänge bei Becken verschiedener Länge und sonst gleicher Ausbildung auf diese Abscheidung? Zur Beantwortung dieser Fragen sind an Klärbecken von 50 bis 75 m Länge Versuche mit 4 mm, 6 mm und 8 mm Durchlaufsgeschwindigkeit ausgeführt worden. Später folgten an dem 75 m langen Becken auch noch Versuche mit 10, 12, 15 und 18 mm Geschwindigkeit. — Das 50 m lange Becken hatte eine mittlere Breite von 2,5 m. Der trapezförmige Querschnitt war in der Sohle 2 m, in der Wasserspiegellinie 3 m breit. Die Sohle des Beckens hatte vom Einlauf nach dem Ablauf ein Gefälle von 0,5 m. Die Wassertiefe betrug beim Einlauf 1,75 m, am Ablauf 2,25 m. Das Wasser wurde durch eine Centrifugalpumpe, welche durch einen Gasmotor, später durch eine Locomobile betrieben wurde, dem Saugschacht der Kanalpumpstation entnommen, so dass das Wasser bereits den mit einem Rechen versehenen Hauptsandfang der Kanalisation durchlaufen hat und dem Becken an der Oberfläche zugeführt. Der Ablauf fand am unteren Ende des Beckens über einen als Messvorrichtung ausgebildeten Ueberfall nach der Leine statt. Die bei den einzelnen Versuchen angegebene Durchlaufsgeschwindigkeit ist aus den am Ueberlauf ermittelten Durchflussmengen berechnet. Die Ueberlaufhöhe ist alle halbe Stunden abgelesen und der mittlere Tageswerth der Ermittelung der Menge zu Grunde gelegt. — Mit Rücksicht auf die fortwährenden Schwankungen in der Beschaffenheit des Kanalwassers, dessen Zusammensetzung fast stündlich wechselt, sind mit jeder Geschwindigkeit grössere Versuchsreihen ausgeführt worden. So wurden an dem 50 m langen Becken 5 Versuche mit 4 mm, 10 Versuche mit 6 mm und 12 Versuche mit 8 mm Durchflussgeschwindigkeit angestellt; desgleichen an dem 75 m langen Becken 10 Versuche mit 4 mm, 12 Versuche mit 6 mm und 9 mit 8 mm Geschwindigkeit. Jeder Einzelversuch dauerte 24 Stunden. Während dieser Versuchsdauer wurden stündlich (sowohl am Tage, wie während der Nacht) Proben zur Untersuchung beim Einlauf und Auslauf des Klärbeckens entnommen. Die Proben beim Ablauf sind um so viele

Minuten, als die Durchlaufsdauer des Wassers durch das Becken betrug, später entnommen worden, als die beim Einlauf, so dass die Ablaufproben als correspondirend und identisch mit den Einlaufproben anzusehen sind. Die Anzahl der Proben betrug somit je 24 beim Einlauf und beim Ablauf. Aus je 4 Proben (je 1 *l*) des Einlaufs und des Ablaufs ist für die chemische Untersuchung eine Durchschnittsprobe hergestellt worden, so dass bei jedem Versuch während der Dauer von 24 Stunden 6 Proben Einlauf und 6 Proben Ablauf untersucht wurden. Die chemische Untersuchung der Proben erstreckte sich im Wesentlichen auf die Ermittelung des Gehalts an suspendirten organischen Stoffen, der organischen Schwebestoffe, beim Einlauf und Auslauf des Beckens. Die Differenz ergab den Klärerfolg. Die Ermittelung der organischen Schwebestoffe erfolgte durch die Bestimmung von Abdampfrückstand und Glührückstand im unfiltrirten und filtrirten Wasser. Ausser diesen Bestimmungen, welche für die Beurtheilung der Klärwirkung ausreichend waren, wurde jedoch an manchen Tagen auch eine ausführliche Analyse des Kanalwassers vorgenommen. — In Bezug auf Menge und Beschaffenheit des Kanalwassers lassen sich folgende Sätze aufstellen: Die Abwassermenge schwankt während der 24 Stunden eines Tages innerhalb weiter Grenzen; sie beträgt im Mittel für den Kopf und Tag 105 *l*. Das Stundenmaximum beträgt 6 Proc., das Stundenminimum der abfliessenden Abwassermengen nur 2 Proc. der Tagesmenge. In den Tagesstunden ist ferner die abfliessende Menge grösser als während der Nacht. So beträgt die von Morgens 8 Uhr bis Abends 10 Uhr abfliessende Menge 75 Proc. der gesammten Tagesmenge. Das ungeklärte Kanalwasser hat in den Nachtstunden zwischen 2 und 5 Uhr (I) eine geringere Verunreinigung wie das im Durchschnitt während des ganzen Tages abfliessende Wasser (II geklärt), wie sich aus folgender Gegenüberstellung der Gehaltswerthe an organischer Substanz ergibt:

Datum 1899	Gelöste organische Substanz mg im Liter		Suspendirte organische Substanz mg im Liter	
	I	II	I	II
27. Februar	166	266	44	144
4. März	118	200	64	117
6. „	168	231	50	137
20. Juli	96	194	114	84
15. August	176	191	20	99
18. „	124	180	64	110

Die erwähnten Klärversuche ergaben im Mittel aus sämmtlichen Versuchsreihen folgende Abnahme an organischen Schwebestoffen:

Geschwindigkeit	Beckenlänge 50 m		Beckenlänge 75 m
4 mm	55,9 Proc.	Abnahme an	62,7 Proc.
6 „	56,3 „	organischen	62,0 „
8 „	54,6 „	Schwebestoffen	62,5 „

Diese Resultate beweisen, dass bei 4 bis 8 m Durchflussgeschwindigkeit die Geschwindigkeit keinen Einfluss, die Beckenlänge dagegen einen merkbaren Einfluss auf die Abscheidung der organischen Schwebestoffe ausübt. Aus dem innerhalb 24 Stunden zufliessenden Kanalwasser werden bei Geschwindigkeiten von 4 bis 8 mm in der Secunde in dem 50 m langen Becken rund 56 Proc., in dem 75 m langen Becken rund 63 Proc. der vorhandenen organischen Schwebestoffe ausgeschieden. — Ausser diesen Klärversuchen wurden noch Versuche angestellt über die Art der Ausscheidung bei längerer Ruhe. Diese ergaben nach 4- bis 6stündiger Ruhe des Wassers eine Mehrabscheidung an organischen Schwebestoffen von durchschnittlich 8 bis 10 Proc. Das Maximum der Ausscheidung, welches bei längerer, selbst 24stündiger Ruhe erreicht werden kann, beträgt im Mittel aus mehreren Versuchen 82 Proc. Der Rest von 18 Proc. besteht aus so leichten Schwebestoffen, welche durch mechanische Klärung nicht zu entfernen sind.

Die bakteriologische Behandlung der Abwässer wird nach W. H. Harrison (J. Chemical 1900, 511) ausgeübt: durch sog. Oxydations-Filterräume, bei denen die Abwässer eine geraume Zeit im Filter der Ruhe überlassen werden, und durch continuirliche Filtration, bei welcher die Abwässer in ununterbrochener Folge die Filter passiren. Kein Verfahren verhindert vollständig den Uebelstand der Verschlammung. Eisenhaltige Flüssigkeiten wirken verkürzend auf die Brauchbarkeitsdauer der Filter. Faulräume reduciren die Menge des zu bebewältigenden Schlammes um etwa 50 Proc., und die Kosten für die Fortschaffung des Restes sind wesentlich geringer, als diejenigen für die Erneuerung des Materials bei einem Oxydations-Filterraum. Faulräume liefern selbst bei Verarbeitung ganz verschiedenartig zusammengesetzter Abwässer eine Flüssigkeit von ziemlich gleichmässiger Beschaffenheit. Geschlossene Faulräume haben keinerlei Vortheile vor offenen; die Mehrkosten für ihre Herstellung lohnen sich nur in dichtbevölkerten Gegenden. Oxydationsfilterräume, in denen Abwässer mit vielen festen Stoffen verarbeitet werden, müssen in Folge der eintretenden Verschlammung alle paar Jahre erneuert werden. Es ist vortheilhaft, für continuirliche Filter grobes Material zu verwenden, in welchem Falle die suspendirten Stoffe aus dem Filtrate vor Einleitung in einen Fluss noch zu entfernen sind. Diese suspendirten Stoffe sind nicht fäulnissfähig.

Oxydationsverfahren für die Reinigung städtischer Abwässer. Dunbar und G. Zirn (Viert. ger. Med. 19, Suppl. 90) benutzten neben dem Verweilen der Abwässer in einem Oxydationsraum („einfaches Oxydationsverfahren“) auch die Methode, das Abwasser nach Passiren eines Oxydationskörpers in einen zweiten zu leiten, wo es wiederum eine gewisse Zeit stehen bleibt, um erst dann als gereinigt aus der Anlage entlassen zu werden (sog. „doppeltes Oxydationsverfahren“). Wie in England wird der erste Oxydationskörper der „primäre“, der zweite der „secundäre“ bezeichnet. Der primäre Oxydationskörper soll den secundären entlasten, gröbere schwebende Schmutzstoffe fest-

halten, namentlich solche, welche feinkörniges Material schnell zu verstopfen geeignet sind. Er wird gewöhnlich aus einem grobkörnigeren Material aufgebaut und kleiner hergestellt als der secundäre Körper. — Es folgt die Behandlung von Abwässern in grobkörnigen Oxydationskörpern bei Füllung mit grobem Koks (1 bis 3 cm Korngrösse) und bei forcirtem Betriebe (10 Minuten langem Verweilen) durch grobkörnigen Koks, der täglich bis zu sechs Mal mit Haushaltungsabwässern (hier aus dem Eppendorfer Krankenhause) beschickt wird, lässt sich eine Reinigung dieser Abwässer bis zu dem Grade erzielen, dass es in ihnen zur Bildung von Schwefelwasserstoff nicht mehr in dem Maasse kommt, dass die Abwässer das Fischleben in den Gewässern gefährden können. Auch sind grobsinnlich wahrnehmbare Veränderungen des Flusslaufes durch Zuleitung der in einem solchen Kokskörper behandelten Abwässer nicht zu befürchten, selbst für den Fall einer relativ geringen Verdünnung der gereinigten Abwässer. Bei einem Wasserverbrauch von 100 *l* pro Kopf und Tag wird bei Ausschluss der meteorischen Niederschläge auf je 25 Personen 1 cbm Oxydationskörper vorzusehen sein. Der durch einen solchen Oxydationskörper zu erreichende Reinigungserfolg steht bezüglich der Herabsetzung der Fäulnissfähigkeit des Abwassers nicht hinter demjenigen des einfachen Kalkverfahrens zurück. Bei schonendem Betrieb (täglich einer Füllung und längerem Verweilen im Oxydationskörper) erhielt man einen weit höheren Reinheitsgrad. Ein mit Ziegelsteinen und Kies gefüllter Körper wirkte nicht so erheblich als der Koks.

Die Verunreinigung des Wassers durch Erdölproducte erreicht besonders in Russland Aufmerksamkeit; den Prot. d. Sitz. d. Gesellsch. zur Wahrung d. Volksgesundheit zu St. Petersburg (Jan. 1900; Chemzg. 1900, 77 u. 211) seien folgende Angaben entnommen. Nach Schidlowski hat für die Wolga die Regierungscommission im verflossenen Sommer die Strecke von Nishni-Nowgorod bis Astrachan befahren. Das Wasser auf derselben ist trübe, mit einem Häutchen, welches in verschiedenen Farben schillert, bedeckt, besonders stark natürlich an Stellen, wo Naphta-Tankschiffe stehen. In Zarizyn soll zeitweise so viel Naphta im Wasser vorhanden sein, dass die Fische Naphtageschmack annahmen. Auf der Strecke wurden Wasserproben in verschiedenen Tiefen, sowie Grundproben und Erde der Ufer genommen, die auf ihren Gehalt an Naphta untersucht wurden. In den Wasserproben wurden mehr oder weniger Spuren Naphta nachgewiesen, die Grund- und Uferproben hatten viel beträchtlichere Mengen, einige enthielten 0,05 Proc. Naphta. — Die Untersuchungen stellen die Schädlichkeit der Naphta für Pflanzen, Insecten, Thiere und Menschen fest, sowie eine Verunreinigung des Flusswassers durch Naphtaproducte. Die mehr oder weniger schädliche Aeusserung erfolgt durch die Ständigkeit und den Grad der Verunreinigung. Obgleich die Oberfläche des Wasserlaufes der Wolga von Nishni bis Astrachan eine gewaltige ist, sind die Verunreinigungen durch Trübung des Wassers und ölige Flecken

auf demselben deutlich. Die Verunreinigung ist nicht nur auf die Oberfläche des Wassers beschränkt, sondern es kann durch die Bewegung desselben und Lösung der Naphta auch das ganze Flussbett verunreinigt werden, was auf die Vermehrung und das Leben der Fische einen nachtheiligen Einfluss hat. Durch beständig zukommende Mengen an Naphta wird die Verunreinigung mit jedem Jahr grösser. Unverzügliche Schutzmaassregeln sind daher nicht nur für den Flusslauf der Wolga, sondern auch für andere Flüsse dringend geboten, sowohl vom allgemeinen hygienischen Standpunkt, als auch der Fischzucht wegen.

Nach Kupzi's werden Fische von 9 bis 15 g von den wasserlöslichen Bestandtheilen der Naphta getödtet, wenn dieselben in Mengen vorhanden sind, die 0,004 bis 0,006 g Sauerstoff in 1 *l* zur Oxydation brauchen. Doch nicht alle Naphtaproducte haben giftige Eigenschaften. Werden 50 g Substanz mit 5 *l* Wasser (nicht destillirtes) geschüttelt, so werden giftige Lösungen erhalten, von der Bibi-Eybat'schen Rohnaphta (spec. Gew. 0,872), Masut (spec. Gew. 0,916) und Solaröl (spec. Gew. 0,880 bis 0,891); nicht giftige Lösungen geben dagegen Spindelöl (spec. Gew. 0,895), Maschinenöl (spec. Gew. 0,905), Cylinderöl (spec. Gew. 0,911), Pyronapht (spec. Gew. 0,858) und Kerosin (spec. Gew. 0,825). 50 g Kerosin in 5 *l* Wasser gegossen machen die Lösung erst in 14 Tagen giftig. Nicht alle Fische sind gleich empfindlich, an der Spitze stehen Weissfisch und Kaulbarsch, widerstandsfähiger sind Brachse und Rothfische. Wurde dasselbe Quantum Masut wiederholte Male mit Wasser geschüttelt, so ergaben sich Lösungen, die weniger Sauerstoff zur Oxydation erforderten und somit auch weniger giftig waren; ein fünfter Auszug hatte 2,96 mg Sauerstoff aus 1 *l* nöthig, und in ihm blieben Weissfische 6 Tage lang gesund. Masut ist in gewöhnlichem Wasser löslicher als in destillirtem, was auf die Anwesenheit von Salzen zurückgeführt wurde. So ergab ein fünfter Auszug mit destillirtem Wasser 3,2 bis 2,8 mg Sauerstoff im Liter und war nicht giftig, ein sechster Auszug aber, mit gewöhnlichem Wasser hergestellt, gab 7,12 mg Sauerstoff und tödtete Weissfische in 14 Stunden. Das Naphtagift, mittels Alkalien erhalten, besteht zum grössten Theil aus sog. „Naphtasäuren", mit geringen Mengen Phenol und flüchtigen Säuren. Erhalten wurden:

aus Rohnaphta	0,83 Proc.
„ Masut	1,12 „
„ Solaröl (spec. Gew. 0,880) .	2,82 „
„ Solaröl (spec. Gew. 0,891) .	3,20 „

Das nicht giftig erscheinende Kerosin, Pyronapht und Spindelöl, welche bei der Fabrikation mit Alkalien behandelt werden, oxydirten sich unter dem Einfluss von Sonnenstrahlen und Luft, besonders leicht bei Gegenwart von Wasser und gaben giftige Säuren (0,81 bis 1,41 Proc.). Masut und Cylinderöl oxydiren sich unter gleichen Bedingungen in 3 Wochen noch nicht. Calcium-, Natrium- nnd Magnesiumcarbonat vergrössern die Löslichkeit und damit auch die Giftigkeit der Naphtaproducte, Chloride dagegen setzen die Löslichkeit herab. Die isolirten

Naphtasäuren lösen sich in Wasser schwer, leicht aber, wenn ein gleiches Quantum Soda zugegeben wird. Auch Krebse im Gewicht von 35 bis 38 g werden in 18 bis 60 Stunden durch Lösungen von 5 bis 50 mg im Liter getödtet. Bei Fröschen stellen sich in Lösungen von 50 mg im Liter schon in 2 Stunden Symptome der Vergiftung und nach 10 Stunden der Tod ein. Auch für Warmblüter ist die Naphtasäure ein Gift [1]).

Mineralwasser. F. Evers (Pharmzg. 1900, 376) stellt folgende Sätze auf: 1. „Natürliche" Mineralwässer sind nur solche, die ohne willkürliche Veränderung in der Beschaffenheit, wie sie der Quelle entströmen, auf Flaschen gefüllt werden. 2. „Natürliche kohlensaure Mineralwässer" sind nur solche, die in ihrem natürlichen Zustande eine wesentliche Menge freier Kohlensäure enthalten und ohne willkürliche Veränderung in der Beschaffenheit, wie sie der Quelle entströmen, auf Flaschen gefüllt werden.

Natürliches und künstliches Mineralwasser. Nach Popp (Z. angew. 1900, 419) befinden sich z. Z. im Handel folgende Arten von Mineralwässern:

1. solche, welche ohne irgend welche absichtliche Veränderung so in Flaschen oder Krüge gefüllt werden, wie sie die Quellen liefern. Als Beispiele sind zu nennen: das Wasser der Emser Mineralquellen, ferner das der fiskalischen Quelle zu Niederselters, des Schwalheimer Germaniabrunnens u. A.

2. solche, welche zwar einer natürlichen Mineralquelle entnommen, aber in irgend einer Weise zur Verwendung als Heil- oder Tafelwässer künstlich verändert worden sind und zwar

a) nur durch Zusatz von natürlicher (der Quelle eigener oder fremder) oder künstlicher Kohlensäure,

b) durch Zusatz eines oder mehrerer Salze (z. B. das aus dem Wiesbadener Kochbrunnen hergestellte Wiesbadener Gichtwasser),

c) durch Abscheidung solcher Mineralstoffe, die dem Mineralwasser einen schlechten Geschmack verleihen (wie grössere Mengen Calciumbicarbonat) oder sich beim Lagern in den Versandtgefässen zersetzen und ausscheiden (wie Ferrobicarbonat), und nachherige Imprägnation mit Kohlensäure, natürlicher (eigener oder fremder) oder künstlicher.

d) durch Abscheidung missliebiger Mineralstoffe, Zusatz fremder Salze, wie Kochsalz, Natriumbicarbonat oder auch Citronen- oder Weinsäure und dergleichen und Imprägnation mit Kohlensäure, natürlicher (eigener oder fremder) oder künstlicher.

(In den Fällen c. d. hat der Abscheidung der Ferro- oder Calciumbicarbonate eventuell eine Beseitigung der freien Kohlensäure vorauszugehen.)

3. solche, welche durch Auflösen von mineralischen Salzen in gewöhnlichem oder destillirtem Wasser und Imprägnation mit natürlicher oder künstlicher Kohlensäure hergestellt sind, und zwar

a) Nachahmung natürlicher Mineralquellwässer auf Grund vorhandener Analysen,

b) nach Magistralformeln zu bestimmten medicinischen Zwecken (wie das pyrophosphorsaure Eisenwasser, das Erlenmeyer'sche Bromwasser u. dgl.)

---

1) Vgl. Ferd. Fischer: Das Wasser, mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer. 3. Aufl. (Berlin, Jul. Springer.)

oder nach lediglich den Wohlgeschmack berücksichtigenden Recepten zu Genusszwecken (Erfrischungswässer, wie das gewöhnliche Selters- und Sodawasser).

Er stellt dann folgende Sätze auf:

I. Begriff des Mineralwassers.

1. Unter Mineralwässern im Sinne von Handel und Verkehr versteht man solche Wässer, welche mineralische Salze oder Gase oder beide zugleich in wesentlich grösserer Menge enthalten, als diese in gewöhnlichem Trinkwasser vorkommen, und welche zu Heil- oder Erfrischungszwecken geeignet sind.

2. Unter natürlichen Mineralwässern im Sinne von Handel und Verkehr versteht man solche Mineralwässer, welche einer natürlichen Quelle entstammen und ohne willkürliche Veränderung, also so, wie sie die Quelle liefert, auf Flaschen oder Krüge gefüllt werden.

Anmerkung: Die Bezeichnung „natürlich-kohlensaures" Mineralwasser bedeutet so viel, wie natürliches und von Natur kohlensäurereiches Mineralwasser.

3. Unter künstlichen Mineralwässern im Sinne von Handel und Verkehr versteht man solche Mineralwässer, die in ihrer Zusammensetzung den natürlichen nachgebildet oder aus natürlichen durch willkürliche Abscheidung von Bestandtheilen, Zusatz von Salzen oder Gasen oder nach Magistralformeln oder Geschmacksrecepten zu medicinischen bez. Erfrischungszwecken hergestellt sind.

Anmerkung: Die für die aus natürlichen Mineralwässern bereiteten Tafelwässer bisweilen gewählte Bezeichnung „halbnatürlich" ist zu verwerfen, da ja sonst auch diejenigen künstlichen Mineralwässer als „halbnatürlich" bezeichnet werden könnten, die aus gewöhnlichem Brunnenwasser, natürlicher Kohlensäure und unter Zusatz von Salzen hergestellt werden.

II. Regeln für den Verkehr mit Mineralwasser.

Mineralwässer, welche den unter I. 2. gestellten Anforderungen nicht völlig entsprechen, dürfen als „natürliche", „natürliche kohlensaure" oder „natürlich-kohlensaure" nicht bezeichnet werden. Sollen solche Wässer unter dem Namen einer Quelle oder des Ursprungsortes in den Handel gebracht werden, so ist auf den Etiketten oder auf Reklamen die Herstellungsweise anzugeben.

Die Bezeichnung „doppeltkohlensaure Füllung" ist nur für solche Mineralwässer natürlicher Herkunft zulässig, welche von Natur schon eine grössere Menge freier Kohlensäure enthalten und in anderer Weise, als durch Kohlensäurezusatz nicht verändert worden sind; sie schliesst die Benutzung der Bezeichnung „natürlich" oder „natürliches kohlensaures" oder „natürlich-kohlensaures" ebenso wie jede andere willkürliche Veränderung des Naturproductes aus.

Auch die Bezeichnung „kohlensaure Füllung" für Mineralwässer, die von Natur nur wenig oder gar keine Kohlensäure enthalten, aber mit Kohlensäure, natürlicher oder künstlicher, imprägnirt sind, schliesst die Benutzung der Bezeichnung „natürliches", „natürliches kohlensaures" aus.

Absichtliche oder wissentlich nicht verhinderte unterirdische Vermischung von Mineralquellwasser mit Oberflächenwasser (Grundwasser) zu dem Zwecke, dadurch eine Verdünnung zu salzhaltigen Mineralwassers zu erzielen oder die absichtliche unterirdische Zuführung von Kohlensäure zu Mineralquellwasser aus der Quelle benachbarter Kohlensäurequellen (Mofetten) ist als willkürliche Veränderung im Sinne von I. 2. anzusehen.

Dagegen Hintz:

1. Zu medicinischem Gebrauche bestimmte Mineralwässer dürfen überhaupt in keinerlei Weise eine Veränderung erfahren haben, wenn sie unter der Bezeich-

nung natürliche Mineralwässer in den Handel und Verkehr gebracht werden sollen.

2. Als Tafel- und Luxuswässer dürfen unter der Bezeichnung natürliche Mineralwässer doppeltkohlensaurer Füllung auch solche Mineralwässer in den Handel und Verkehr gebracht werden, welche unter Uebersättigung mit reiner Kohlensäure eventuell von einem vorhandenen Eisengehalt befreit worden sind oder einen Zusatz von einem Gramm für 1 *l* Kochsalz erhalten haben.

3. Künstliche Mineralwässer sind die unter Verwendung von destillirtem oder gewöhnlichem Wasser dargestellten Nachahmungen.

Vorrichtung zur Fernleitung von Mineralwässern unter Sauerstoffabschluss bei atmosphärischem Druck von E. Koch (D. R. P. Nr. 115 922) ist gekennzeichnet durch die Verbindung eines Rohres mit einem Windkessel derart, dass bei eintretenden Druckunterschieden überschüssige Luft ohne Weiteres aus dem Rohrstrang entweichen, frische Luft aber nur, nachdem sie durch eine Reinigungsflüssigkeit von ihrem Sauerstoff befreit ist, einströmen kann.

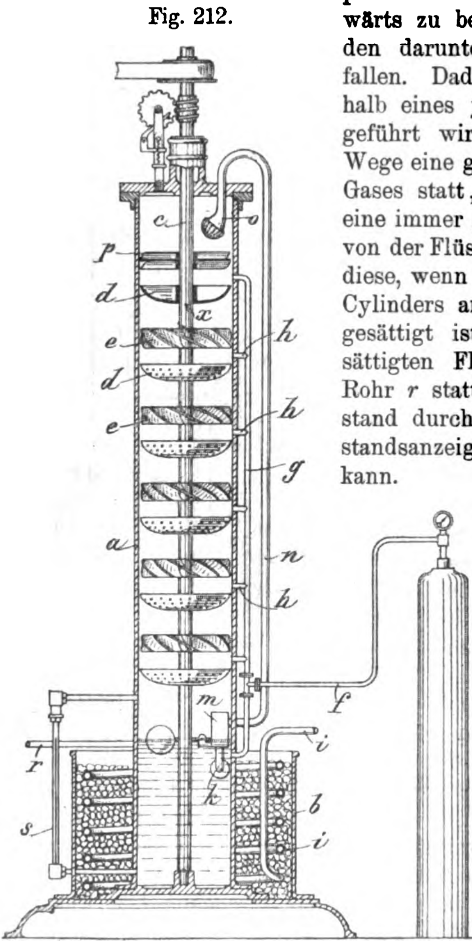
Apparat zum luftfreien Abfüllen von Mineralwasser nach F. Blume (D. R. P. Nr. 105 350) und F. Bartelt (D. R. P. Nr. 107 982).

Apparat zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Kohlensäure unter Benutzung von zwei oder mehreren unter verschiedenem Druck stehenden Sättigungsbehältern nach New Era Carbonator Company (D. R. P. Nr. 110 271). Zwei oder mehrere unter verschiedenem Druck arbeitende Sättigungsbehälter sind an eine gemeinsame Druckpumpe, welche den Behältern die mit Kohlensäure zu sättigende Flüssigkeit zuführt, angeschlossen. In die Flüssigkeitsleitung, welche zu dem unter niedrigem Druck arbeitenden Sättigungsbehälter führt, ist ein Druckverminderungsventil eingeschaltet, so dass beide Sättigungsbehälter durch dieselbe Pumpe mit Wasser von verschiedenem Druck gleichzeitig gespeist werden können. — Sättigen von Flüssigkeiten mit Kohlensäure von B. Baron (D. R. P. Nr. 110 373).

Mischvorrichtung für Wasser und Kohlensäure und dgl. von D. Boyle (D. R. P. Nr. 115 756). In einem hohen Cylinder *a* (Fig. 212 S. 526), dessen unteres Ende von einem Kühlbehälter *b* umgeben ist, befindet sich eine Welle *c*, die in schnelle Umdrehung versetzt wird. Diese Welle ist abwechselnd mit einem gelochten Teller *d* und einem Schaufelrade *e* versehen, dergestalt, dass die Theile *de* etagenförmig über einander liegen und sich mit der Welle drehen. Die Zuführung des Gases erfolgt durch das Rohr *f* und die Vertheilung des Gases durch die Rohre *gh*, wobei zwischen je zwei Theilen *de* einer der Rohrstutzen *h* mündet. Die Wasserzuführung findet durch das Rohr *i* statt, welches in Form einer Rohrschlange in dem Kühlbehälter *b* liegt und bei *k* in den Cylinder *a* einmündet. Der Zufluss wird durch ein beliebig eingerichtetes Schwimmerventil *m* regulirt. Von dem Schwimmerventil gelangt das Wasser durch das Rohr *n* und die Brause *o* in den

oberen Theil des Cylinders *a*, wo dasselbe, als feiner Regen heraustretend, durch ein auf der Welle *c* sitzendes Flügelrad *p* zunächst vertheilt wird, um dann auf den obersten Teller *d* zu fallen. Hier wird das Wasser zu Folge der Centrifugalkraft auf die ganze Fläche des Tellers vertheilt und es tritt das Wasser durch die Bohrungen des Tellers hindurch, um auf das darunter befindliche Flügelrad *e* zu gelangen. Durch die Neigung der Flügel eines jeden Flügelrades *e* werden die Wasserpartikelchen gezwungen, sich nach abwärts zu bewegen und gleichmässig auf den darunter befindlichen Teller *d* zu fallen. Dadurch, dass dem Wasser oberhalb eines jeden Tellers *d* das Gas zugeführt wird, findet auf dem ganzen Wege eine gleichmässige Vertheilung des Gases statt, und nach und nach wird eine immer grössere Menge des letzteren von der Flüssigkeit angenommen, so dass diese, wenn sie in dem unteren Theil des Cylinders ankommt, vollständig mit Gas gesättigt ist. Die Ableitung der gesättigten Flüssigkeit findet durch ein Rohr *r* statt, während der Flüssigkeitsstand durch einen der üblichen Wasserstandsanzeiger *s* beobachtet werden kann.

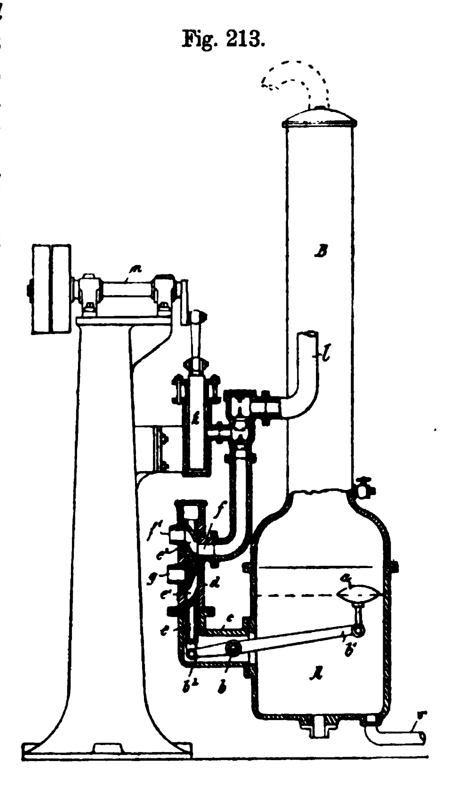
Fig. 212.



Vorrichtung zur Sättigung von Flüssigkeiten mittels Gase, insbesondere mittels Kohlensäure, in Flaschen, welche durch Stöpsel mit Rückschlagventil verschlossen gehalten werden, von A. Wall (D. R. P. Nr. 115 682) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Düsenrohr am unteren Ende zu einem durch Federdruck geschlossen gehaltenen Ventil ausgebildet ist, dessen Gehäuse mit dem Druckgas in Verbindung steht, so dass beim Herabdrücken der Flasche das Düsenventil geöffnet und dem Druckgase der Zutritt zu dem Innern der Flasche durch das Rückschlagventil hindurch gestattet wird.

Kohlensäuresättigungsapparat von F. Fischer und L. Kiefer (D. R. P. Nr. 115518) besteht aus einem Flüssigkeitssammelbehälter A (Fig. 213) und den damit in Verbindung stehenden Gassättigungsraum B, wobei an dem Flüssigkeitssammelbehälter ein Kniestück c angebracht ist, welches den Regeler e trägt, der in die Saugeleitung der Pumpen- oder Speisevorrichtung k eingeschaltet ist. Der Regeler e hat die Form eines Schiebers, welcher in dem auf dem Kniestück c befestigten Gehäuse d sich bewegt. Derselbe ist mit Kanälen e^1 und e^2 versehen, welche eine Umschaltung in der Saugeleitung dadurch bewirken, dass die zwei Zuleitungen f^1 und g am Gehäuse d je nach Stellung des Schiebers durch die Kanäle e^2 bez. e^1 mit der Zuleitung f zur Speisevorrichtung in Verbindung gebracht werden. Bewegt wird der Schieber e durch einen Hebel, welcher im Innern des Kniestückes c auf einer daselbst angeordneten Welle b seinen Drehpunkt hat und mit seinem einen Ende b^1 an dem Schwimmer a drehbar befestigt ist, während das andere Ende b^2 den Schieber angreift. Die Speisevorrichtung k besteht aus einer einfachen Pumpe mit Saug- und Druckventil, an welch' letzterem sich die Druckleitung l anschliesst und dem Sättigungsraum B die Flüssigkeit zuführt. Bethätigt wird diese Pumpe vermittels einer auf dem die Pumpe tragenden Bock gelagerten Welle m mit loser und fester Antriebsscheibe. — Die Wirkungsweise der Vorrichtung gestaltet sich folgendermaassen: Durch das Heben des Schwimmers a mit der aufsteigenden Flüssigkeit erhält der Regeler e eine Stellung, in welcher der Durchgang bez. Kanal e^2 eine Verbindung des Sammelbehälters A mit der Speisevorrichtung k bez. der Saugeleitung f herstellt. In Folge dessen fördert die Speisevorrichtung nur die Flüssigkeit aus dem Sammelbehälter A selbst, indem dessen unterer Theil durch das Rohr f^1 mit dem Kanal e^2 verbunden ist, und zwar so lange, als aus dem Sammelbehälter A anderweitig keine Flüssigkeit entnommen wird. Sobald nun aber dem

Fig. 213.



Sammelbehälter *A* durch die Ableitung *v* Flüssigkeit in entsprechend grösserer Quantität entnommen wird, sinkt der Schwimmer *a* mit der Abnahme der Flüssigkeit und verstellt den Schieber *e* der Regelungsvorrichtung derart, dass der Zugang oder Kanal e^1 eine Verbindung der Speisevorrichtung *k* bez. deren Saugeleitung *f* mit einer Leitung *g* herstellt, welche dem Apparat frische Flüssigkeit aus einem anderen Behälter zuführt. Wird der Sammelbehälter wieder gefüllt, so hebt sich selbstredend hiermit der Schwimmer *a* und es wiederholt sich der eben beschriebene Vorgang von Neuem.

V. Gruppe.

Apparate u. dgl.

Apparate für Elektrolyse u. dgl.

Herstellung von Heizkörpern mit geringer Wärmecapacität, welche hohe Hitzegrade aushalten. Nach Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 111 564) wird ein auf einem Träger aus Isolirstoff gewickelter Draht oder eine lose Drahtspirale in einen Brei aus feuerfester Isolirmasse eingebettet und alsdann getrocknet und ausgeglüht.

Röhrenförmige elektrische Heizvorrichtung. Nach J. F. Bachmann (D. R. P. Nr. 114 027) besteht der Heizkörper *a* (Fig. 214) aus einer Röhre aus Kunststein, welche an den Enden mit Röhren *b* aus leitendem Stoff, z. B. Metall, verbunden ist; diese Röhren dienen zur Stromzuleitung und stehen daher mit der Stromquelle in Verbindung. Gleichzeitig dienen sie im Verein mit der Heizröhre *a* zum Durchleiten der zu erhitzenden Flüssigkeit. Die beim Durchgang des Stromes in Folge ihrer geringeren Leitungsfähigkeit sich stark erhitzende Heizröhre gibt Wärme an die durch sie hindurchfliessende Flüssigkeit ab.

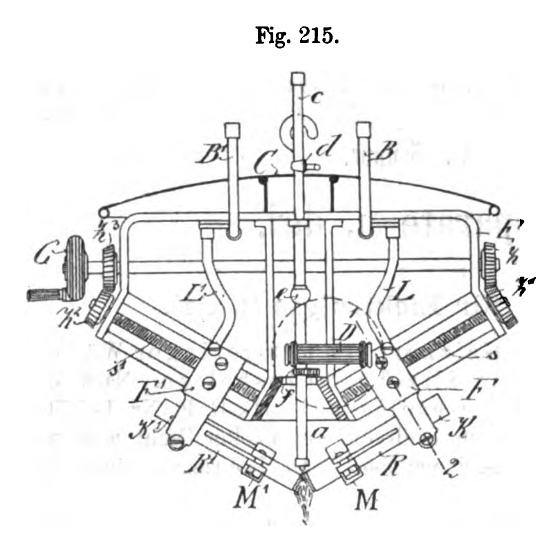
Fig. 214.

Elektrisch beheizter rotirender Schmelztiegel von F. E. Hatch (D. R. P. Nr. 114 028).

Vorrichtung zur Umbildung eines Davyschen Lichtbogens zu einer Stichflamme von H. Drösse (D. R. P. Nr. 114 201) ist gekennzeichnet durch einen gegen den Lichtbogen gerichteten Luft- oder Gasstrom, besonders eines solchen von reducirender Eigenschaft, derart geregelt und geführt, dass der zwischen winklig oder conaxial gestellten Kohlen gebildete Lichtbogen frei abgeblasen und sicher gerichtet werden kann. — Darnach erfolgt die Einstellung der beiden Kohlen durch Drehen des Handrades *G* (Fig. 215 S. 530), wodurch das conische Räderpaar Z, Z^1 und Z^2, Z^3 und die mit Z^1 bez. Z^2 fest verbundenen, mit Rechts- bez. Linksgewinde versehenen Schrauben s und s^1 gedreht werden, welche die langsame Weiterbewegung der Halter F, F^1

mit den Elektroden *K*, *K*¹ vermitteln. Die Kohlenhalter *F* und *F*¹ sind von den eigentlichen Führungsstücken isolirt. Die Einspannvorrichtung für die Kohlen, bestehend aus dem geschlitzten Rohre *R* und der Einspannmuffe ***M***, gewährt dem Strom eine grosse Uebertrittsfläche nach den Kohlenelektroden hin und führt ihn gleichzeitig nahe an die Spitzen der Kohlen heran, wodurch eine starke Erhitzung der ganzen Kohlenstäbe in Folge der grossen Stromdichte und langsames Verbrennen derselben durch den Sauerstoff der Luft verhindert wird. Das durch den die Hitze und die Gase abführenden Schornstein *C* in seiner ganzen Länge führende Rohr *c* ist mit einem Kugelgelenk *e* versehen, welches die nöthige Beweglichkeit des unteren Mundstückes *a* zulässt. Zur Führung des Mundstückes zwecks richtiger Ablenkung des Lichtbogens dient die in unmittelbarer Nähe des Handgriffes *D* befindliche Stange *f*. Der Handgriff *D* dient zur Führung der ganzen Vorrichtung. Es kann somit *f* und *D* von einer Hand bequem bedient werden. Der am oberen Ende des Gebläserohres angebrachte Hahn *d* dient zur Druckregelung des Gases oder der Flüssigkeit zwecks grösserer oder geringerer Ablenkung des Lichtbogens. Der elektrische Strom fliesst vom Zuleiter *B* durch das bewegliche Kabel *L* zum Kohlenhalter *F* und nach Bildung des Lichtbogens durch den Kohlenhalter *F*¹ und das Kabel *L*¹ zum Ableiter *B*¹ zurück.

Fig. 215.



Erhitzungswiderstand für elektrische Schmelzöfen in Form eines langen, breiten und dünnen, eventuell gelochten Kohlenbandes zu dem Zwecke, durch eine möglichst grosse Oberfläche bei demselben Querschnittsverhältniss zur Stromstärke die grösste Wärmewirkung zu erzielen, von G. Brandt (D. R. P. Nr. 110 614).

Der Platinofen von W. Nernst (Z. Elektr. 7, 253) besitzt eine Wickelung von Platiniridiumdraht, die sich auf einem Rohre aus feuerfester Masse befindet, und gebraucht in Folge des guten Wärmeschutzes bei 110 Volt nur 2,4 Ampère. Ein Thermoelement zur Bestimmung der Temperatur, die sich bis 1450⁰ steigern lässt, kann leicht in den Boden eingeführt werden. In Fig. 216 u. 217 bezeichnet *A* Heiz-

cylinder, *B* äusserer Mantel (Gehäuse), *E* abnehmbarer Deckel, *F* Stöpsel zum Deckel, *H* Isolirmasse, *J* Asbestscheibe zum Verdecken der Isolirmasse, *L* Thermoelement, *N* Bodenansatz, auf welchem der Heizcylinder befestigt ist. Der Ofen ist auf einer mit Klemmschrauben für die Zuleitung zum Thermoelement und zur Platindrahtspirale versehenen Schieferplatte montirt.

Galvanische Batterie mit Lösungselektrode aus Kohle. Nach J. L. Dobell (D. R. P. Nr. 106 231) ist in den Ofen *a*

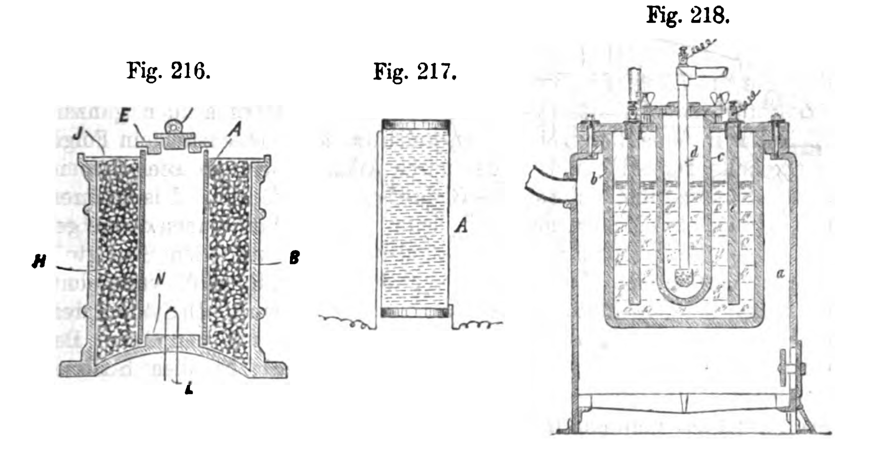


Fig. 216. Fig. 217. Fig. 218.

(Fig. 218) der aus Eisen bestehende Behälter *b*, welcher geschmolzenes Blei enthält, eingesetzt. In das Blei werden Kohlenplatten *e* oder Stückchen von Kohle und Koks oder sonstige kohlenstoffhaltige Verbindungen eingeführt. Das geschmolzene Blei umgibt das poröse Gefäss *c*, das ein zur Sauerstoffabgabe geeignetes Metallsalz enthält, welches wie das Blei durch die Ofentemperatur im geschmolzenen Zustande erhalten wird. In das Metallsalz wird durch das Rohr *d* Luft oder ein anderer oxydirender Stoffe eingeführt, um den Sauerstoff zu ersetzen, welcher durch den elektrischen Strom von dem Metallsalz durch das poröse Gefäss hindurch an das geschmolzene Blei zur Oxydation der Kohle abgegeben wird. An Stelle eines Metallsalzes kann ein Gemisch mehrerer Salze, bestehend aus einem Alkalisalz, Chromsäure und einem Ueberschuss von Alkali mit oder ohne Bleioxyd verwendet werden (?).

Verfahren zur Aufarbeitung der verbrauchten wirksamen Masse elektrischer Sammler der Accumulatoren- und Elektricitätswerke (D. R. P. Nr. 111 912) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Massen von freier Schwefelsäure befreit, trocknet, pulvert und derartig erhitzt, dass einerseits die beigemengten organischen Stoffe vollständig oxydirt werden, andererseits aber Bleioxyde entstehen, die noch dieselbe feine Vertheilung aufweisen, wie die verwendeten Rohstoffe. — Da es nicht möglich ist, die Massen zu

trocknen und weiter zu verarbeiten, so lange sie noch freie Schwefelsäure enthalten, so muss diese zunächst entfernt werden, was am besten durch Auslaugen in fliessendem Wasser geschieht. Die Massen müssen ziemlich lange im Wasser verweilen, da die Diffusion bis in die Mitte der zwar äusserst fein aufgetheilten, dabei aber sehr festen und dichten Massen nur langsam vorschreitet. Nach dem Auslaugen trocknet und pulvert man die Massen und unterwirft sie dann entweder unmittelbar dem oxydirenden oder reducirenden Erhitzen, oder aber einer vorhergehenden Digestion mit kohlensaurem Alkali. Unter Umständen nämlich, wenn man die Enderzeugnisse für gewisse Plattensysteme verwenden will, ist es nicht nöthig, das derbe, krystallisirte Bleisulfat zu entfernen, da dieses im Laufe des Betriebes doch wieder elektrolytisch verändert wird; für andere Plattensysteme dagegen empfiehlt es sich, das derbe Bleisulfat in feine Bleiverbindungen umzuwandeln. Dies geschieht durch wiederholte Digestion mit kohlensauren Alkalien, die das Bleisulfat in äusserst fein zertheiltes basisches Bleicarbonat überführen. Das Erhitzen der getrockneten Massen muss so geleitet werden, dass einerseits die gewünschten Enderzeugnisse entstehen, also Mennige und Glätte, und zwar in einer Vertheilung, die derjenigen der verwendeten Rohstoffe entspricht, dass aber andererseits zugleich die beigemengten organischen Stoffe durch die Hitze vollständig zerstört werden. Die Erfüllung der ersten Bedingung erfordert Temperaturen von 350° bis 500°; bei diesem Hitzegrade würden aber die schwer verbrennlichen Theerdestillationsproducte noch nicht zur Verbrennung kommen, wenn nicht die äusserst feine Vertheilung der Masse eine besondere (katalytische) Wirkung ausübte. Thatsächlich sind die erhaltenen Producte schliesslich ganz frei von organischer Substanz. In dieser doppelten Wirkung der Erhitzung liegt also eine besondere Eigenthümlichkeit des beschriebenen Verfahrens; eine dritte Wirkung macht sich gegebenen Falls noch dadurch geltend, dass das basische Bleicarbonat, das durch die Digestion mit kohlensauren Alkalien entstand, durch die angewendete Hitze ebenfalls in Mennige oder Glätte übergeht.

Masseplatten für Stromsammler von H. Strecker (D. R. P. Nr. 106231). — Sammelelektrode von Bengough (D. R. P. Nr. 113725), — R. J. Gülcher (D. R. P. Nr. 113727), — R. Käs (D. R. P. Nr. 114484), — S. Y. Heebner (D. R. P. Nr. 114485).

Herstellung einer haltbaren Schicht von Bleisuperoxyd auf Sammlerelektroden. Nach H. Bechmann (D. R. P. Nr. 110228) wird die aus Blei hergestellte Elektrode als positive Elektrode in einer Lösung von freier schwefliger Säure der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die Lösung kann dadurch hergestellt werden, dass freies Schwefeldioxyd in Wasser eingeleitet wird, oder dass ein Salz, welches mit einer Säure Schwefeldioxyd entwickelt, vorzugsweise Natriumhyposulfit, in Wasser gelöst und mit einer Säure versetzt wird.

Herstellung positiver Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. Nach E. W. Jungner (D. R. P. Nr. 113 726 u. 114 905) dient das Verfahren zur Herstellung von Elektroden, deren wirksame Masse aus Sauerstoffverbindungen des Silbers besteht, und die besonders bei den (Pat. 110 210) Primär- wie Secundärelementen mit unveränderlichem Elektrolyten Verwendung finden sollen. Auf ein als Masseträger dienendes Drahtnetz aus einem gegen Alkali widerstandsfähigen Metall wird eine aus fein zertheiltem Silber oder dessen Verbindungen bestehende, mit Chlorsilber gemischte Masse ausgebreitet, sodann festgepresst und schliesslich getrocknet. Darauf wird die so hergestellte Elektrode bis zum Schmelzpunkt des Chlorsilbers oder über diesen hinaus erhitzt und sodann als Kathode behufs Entziehung des Chlors und der etwa mit dem Silber in Verbindung stehenden Radicale in ein Alkalibad gesetzt. Nach dieser Behandlung weist die Elektrode reines Silber als vollkommen zusammenhängende Masse auf. Dieses wird schliesslich, indem die Elektrode in einem neuen Alkalibad als Kathode dem elektrischen Strom ausgesetzt wird, in Silberoxyd und Silbersuperoxyd umgewandelt.

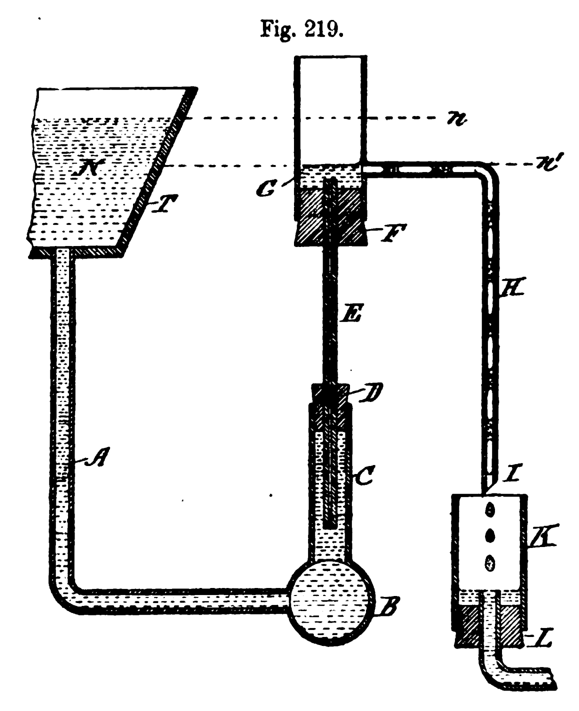
Herstellung von Sammlerelektroden. Nach H. Schloss (D. R. P. Nr. 112 888) werden der aus Oxyden des Bleies bestehenden wirksamen Masse, um sie porös zu machen, grobkörnige Alaunkrystalle zugesetzt. Sodann wird die Mischung mit Kalilauge von 6 bis 7° Bé. zu einer Paste angerührt und diese in den Masseträger eingestrichen. Nach dem Trocknen werden die Platten sodann in einer Alaunlösung von 3° Bé. vorformirt und schliesslich in Schwefelsäure von 18° Bé. nachformirt.

Studien am Bleiaccumulator von M. Mugdam (Z. Elektr. 6, 309).

Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate von R. Girouard (D. R. P. Nr. 109 248). Damit die Flüssigkeit *N* (Fig. 219 S. 534) dem Einfülltrichter *K* periodisch in kleinen Mengen zugeführt wird, ist der Speiseapparat zwischen dem Vorrathsbehälter *T* und dem Einfülltrichter *K* eingeschaltet. Das Rohr *A* führt von dem Boden des Vorrathsbehälters *T* zu einem Hauptvertheiler *B*, welcher aus einem Rohr von geeigneter Länge, von dem in Abständen Steigerohre *C* abzweigen, gebildet sein kann. Die Zahl der von dem Hauptvertheiler *B* abzweigenden Steigerohre *C* entspricht dabei der Zahl der Einfülltrichter *K*. Die obere Mündung des Steigerohres *C* ist mit einem Stopfen *D* verschlossen, der eine Durchbohrung besitzt, in welcher eine Capillare *E* eingesetzt ist. Diese sitzt einerseits lose genug in der Durchbohrung des Stopfens *D*, um darin leicht auf- und abbewegt werden zu können, andererseits aber wiederum fest genug, um unter normalen Bedingungen an ihrem Orte festgehalten zu werden. Das obere Ende der Capillare *E* durchsetzt den Boden eines Speisegefässes *G*. Dieses kann aus einem kurzen Rohrstutzen bestehen, der an seinem unteren Ende durch einen Stopfen *F*, dessen Durchbohrung von der

Capillare *E* durchsetzt wird, verschlossen ist. Aus dem Speisebehälter *G* führt ein Rohr *H* nach dem Einfülltrichter *K*. Die Mündung *I* des Rohres *H* befindet sich gerade über der oberen Oeffnung des Einfülltrichters *K*.

Fig. 219.



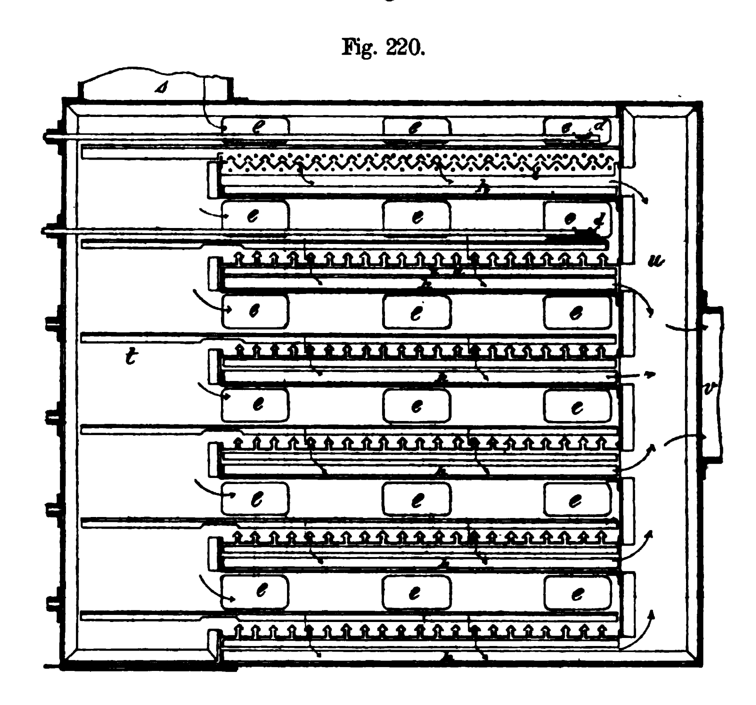
Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate u. dgl. mit auf einer drehbaren oder oscillirenden Welle angeordneten Speisepfeifen, welche die Speiseflüssigkeit aus einem Vorrathsbehälter entnehmen und intermittirend an den zu speisenden Apparat abgeben, von H. Carmichael (D. R. P. Nr. 112818) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Raumverhältnisse zwischen dem Kopf und dem Rohr der Speisepfeifen so gewählt sind, dass der Flüssigkeitsinhalt der Pfeife *C* beim Beginn des Heraustretens der Schöpföffnung aus der in dem Vorrathsbehälter *A* befindlichen Flüssigkeit grösser ist, wie beim Beginn der Entleerung der Pfeife durch die Mündung *M*, und beim Fortschreiten des Heraustretens der Schöpföffnung bis zum Beginn der Entleerung dauernd abnimmt, zum Zwecke einer gleichförmigen Speisung trotz schwankendem Flüssigkeitsniveau im Vorrathsbehälter.

Filtriren, Lösen.

Schlitzfilter für feinkörniges Filtermaterial. Nach Brügmann, Weyland & Cp. (D. R. P. Nr. 115331) erhalten die im Boden der Filterkammer enthaltenen Schlitze eine Ueberdeckung, welche über die Schlitze unter Belassung eines Zwischenraumes zwischen Schlitzoberkante und Ueberdeckung seitlich sich weit genug erstreckt, um zu verhindern, dass das beim Aufbringen sich unter seinem natürlichen Böschungswinkel lagernde, körnige Material durchfällt. Fig. 220 zeigt als Beispiel der Ausführung ein mehrkammeriges Hochofengasfilter im

senkrechten Schnitt. Das Filtergehäuse enthält über einander liegende, mit seitlichen Schiebern *e* versehene Kammern, welche an einem Ende oberhalb der Filtermasse Verbindung mit einer mit Eintrittsrohr *s* ver-

Fig. 220.



sehenen Abtheilung *t* haben und am anderen Ende unterhalb der Filtermasse mit einer mit Rohr *v* für den Abzug der filtrirten Gase versehenen Abtheilung *u*. Der zur Lagerung des körnigen Filtermaterials dienende Boden einer jeden Kammer enthält parallele Kanäle *c*, welche durch Schlitze *a* getrennt sind. Die Schlitze einer jeden Kammer haben unten durch einen gemeinsamen Kanal *h* Verbindung mit der Abtheilung *u*. Im Querschnitt winkelförmige Schienen *b* überdecken die Schlitze *a* seitlich weit genug, um zu verhindern, dass das beim Aufbringen unter seinem Böschungswinkel sich lagernde, körnige Material durch die Schlitze *a* fällt. — Im Beispiel nach Fig. 221 sind die Kanäle *c* durch Winkeleisen gebildet, die geeigneten Abstand von einander zur Bildung der Schlitze *a* haben, welche letzteren durch kleinere Winkeleisen *b* überdeckt sind. Im Beispiel nach Fig. 222 dienen zur Bildung der Kanäle *c* U-Eisen. Die Schlitze *a* werden in der Weise überdeckt, dass zwischen Ueberdeckung und Kanaloberkante Zwischenräume bleiben. Das körnige Material lagert sich den Zwischenräumen gegenüber unter seinem Böschungswinkel. Das nach Oeffnen der Schieber *e* einzubringende Filtermaterial wird durch Kratzen *d*, die parallel zu den Filterrinnen *g*

geführt sind und deren Stangen durch eine Wand des Gehäuses nach aussen führen, geebnet und bildet dann eine Fläche, die je nach Höhe des Materials verschiedenen, sonst aber gleichmässigen Widerstand den



Fig. 221. Fig. 222.

zu filtrirenden Gasen entgegensetzt. Die aus dem Eintrittsrohr *s* kommenden Gase durchstreichen das Filtermaterial und die Schlitze *a* und gelangen durch die Abtheilung *u* in das Abzugsrohr *v*, wie durch Pfeile angedeutet ist. — Statt zum Filtriren von Gasen kann auch die Einrichtung zum Filtriren von Flüssigkeiten benutzt werden. Die Unreinigkeiten setzen sich auf der Fläche ab und bilden somit ihrerseits ein Filter von grösserer Feinheit als das Filtermaterial selbst. Wächst der Widerstand dieser neugebildeten Schicht über das gewünschte Maass, so kann derselbe durch Bewegung der Kratzen entsprechend verringert werden, d. h. das Filter kann also im Betriebe gereinigt werden.

Mit Vacuum arbeitendes Trommelfilter von G. A. Schütz (D. R. P. Nr. 112585). Die auf ihrem cylindrischen Umfange mit einem Filtertuche bespannte Trommel *A* (Fig. 223), in deren

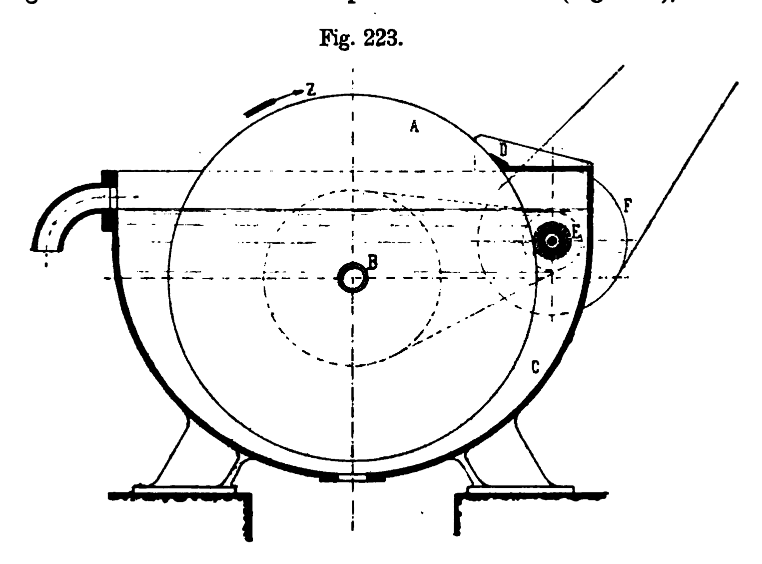


Fig. 223.

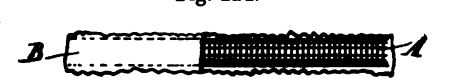
Inneren ein durch eine Luftpumpe hervorgebrachtes Vacuum herrscht, rotirt langsam in der Richtung des Pfeiles *Z* um ihre hohle Achse *B* in einem mit der zu filtrirenden Masse angefüllten, oben offenen Troge *C*.

Das Vacuum bewirkt ein Durchsaugen der klaren Flüssigkeit und ein Anhaften der darin suspendirten Theile an dem Filtertuche, auf dem sich eine mehr oder weniger dicke Schicht des Niederschlages bildet. Auf seinem Wege durch die freie Luft wird dieser Niederschlag, der Filterkuchen, getrocknet, indem die Feuchtigkeit, die sich beim Austreten aus der Masse noch im Kuchen befindet, durch das Vacuum ins Innere der Trommel gesaugt wird. Bevor der Kuchen auf seinem Umlaufe wieder in den Trog eintaucht, wird er durch ein Messer *D* abgehoben, allmählich vorwärts geschoben und gezwungen, herabzufallen. Direct hinter dem Messer *D*, aber bereits im Troge in der Masse arbeitend, befindet sich eine Bürste *E*, welche durch eine Riemscheibe *F* in schnelle Umdrehung versetzt wird und dazu dient, den am Tuche haftenden Rest des Kuchens aufzulockern.

Verfahren, während der Filtration von Flüssigkeiten durch poröse Filterkörper eine Reinigung der letzteren und eine chemische oder mechanische Einwirkung auf die Flüssigkeiten zu erzielen nach „Delphin" Filter- und Kunststein-Fabrik (D. R. P. Nr. 110253).

Schlauchfilter von Péraud (D. R. P. Nr. 112396) besteht aus einem Gerippe oder Kern *A* (Fig. 224) und einer auf denselben aufgeschobenen Hülle *B* aus Filterstoff. Der Kern *A* kann beliebiger Natur sein und aus Rohr, Metalldrähten, Gitterwerk u. dgl. bestehen. Auf diesen Kern bringt man die Hülle *B* aus Filterstoff, welche weit genug sein muss, um nicht auf dem Kern zerrissen zu werden, und ausserdem länger als der Kern ist, so dass sie, wenn sie der Länge des Kernes angepasst wird, sich faltet und somit eine grosse Oberfläche darbietet.

Fig. 224.

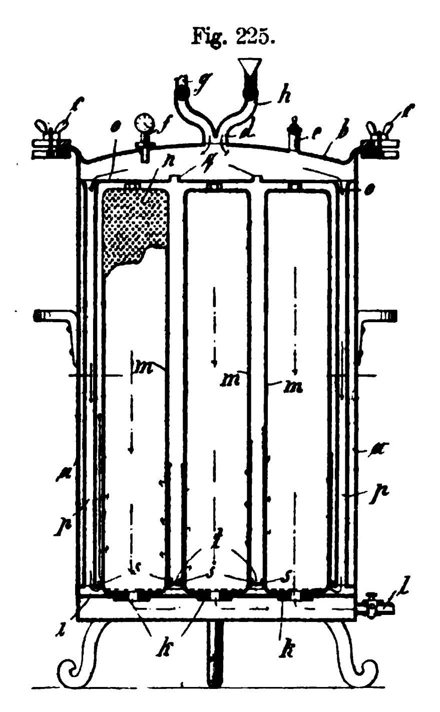


Die Filtertrommel von H. Brüning (D. R. P. Nr. 112016) hat radial angeordnete Kammern, von denen die jeweils oberen mit einer Saugleitung, die jeweils unteren mit einer Druckleitung in Verbindung stehen. Sie rotirt nicht wie gewöhnlich in der zu filtrirenden Masse, sondern schwebt frei. Aus der mittels einer Aufgaberinne dem oberen Theil der Trommel zugeführten breiigen Masse wird die Flüssigkeit in die oberen Kammern abgesaugt, während die festen Theile sich auf der Filterfläche absetzen und bei der weiteren Drehung der Trommel in Folge der dadurch erfolgenden Verbindung der Kammern mit der Druckleitung abgestossen werden, ohne wieder mit der zu filtrirenden Masse in Berührung zu kommen.

Filter mit Siebröhren von K. G. Hanspach (D. R. P. Nr. 112395). Auf ein cylindrisches Gefäss *a* (Fig. 225 S. 538) kann ein Deckel *b*, welcher ein Zuleitungsrohr *d*, einen Luftablassstutzen *e* und event. ein Manometer *f* trägt, mit Hilfe von Schrauben *c* luftdicht aufgeschraubt werden. Das Zuleitungsrohr *d* gabelt sich; der Ast *g* dient zur Zuleitung der zu filtrirenden Flüssigkeit, während durch *h* Filtermasse (Asbest)

nachgefüllt werden kann. *i* ist ein falscher Boden, der mit Durchbohrungen *k* versehen ist, die Innengewinde tragen. *l* ist das in den Raum unter den falschen Boden mündende Ablaufrohr. *m* sind aus beliebigem Materiale (z. B. Flacheisen) hergestellte cylindrische Gerippe, welche mit feinmaschigem Drahtgewebe *n* überzogen werden und mittels eines am Boden angebrachten Rohrstutzens in die Gewinde von *k* eingeschraubt werden. Mit *o* ist ein möglichst dicht an die Wandungen von *a* anschliessender Deckel bezeichnet, an dessen Umfang eine Anzahl Rohre *p* vertheilt sind, welche bis fast zum Boden *i* herunterreichen und am Unterende durch eine mit entsprechenden Ausschnitten zur Aufnahme der Cylinder *m* versehene Platte verbunden sind. Im Deckel angeordnete Oeffnungen *q* gestatten das Entweichen der Luft beim Inbetriebsetzen des Apparates. — Die durch *g* eintretende, zu filtrirende Flüssigkeit nimmt ihren Weg in Richtung der Pfeile bis nahe zum Boden *i* und steigt dann wieder durch die zwischen dem Rande der Ausschnitte in der Platte *t* und den Cylindern *m* verbleibenden ringförmigen Zwischenräume *s* aufwärts. Dabei muss die auf den Cylindern *m* liegende filtrirende Asbestschicht *n* passirt werden, die ihr alle trübenden Beimischungen entzieht. Aus dem Innern der Filtrirelemente *m* gelangt die Flüssigkeit in den Raum unter dem Boden *i* und nach dem Ablaufrohre *l*. Sollte die Flüssigkeit anfangen, trüb zu laufen, so kann man durch den Stutzen *h* Filtrirmasse (Asbest) nachfüllen, den dann die Flüssigkeit selbst auf die Siebe *m* überträgt und dort vertheilt. — Will man den Apparat in Betrieb setzen, so öffnet man den Hahn *e* und hält ihn so lange offen, bis Flüssigkeit aus ihm auszutreten anfängt. Dann schliesst man ihn und füllt durch *h* Filtermasse ein, bis die Flüssigkeit bei *l* klar abläuft. — Um den Apparat nach längerem Gebrauche von den auf den Filterflächen abgelagerten festen Bestandtheilen zu reinigen, genügt es, die Cylinder *m* aus demselben herauszuheben und sie einfach abzuspritzen oder an der Wasserleitung zu waschen. Jeder etwaige entstandene Defect in der Filtrirschicht kann ohne Weiteres, und ohne den Apparat aus einander schrauben zu müssen, dadurch ausgebessert

Fig. 225.



werden, dass man etwas Asbest durch das Rohr *h* in den Apparat einfüllt, welcher dann durch den Strom nach der reparaturbedürftigen Stelle geführt und dort abgesetzt wird. Der Apparat bietet auf einem möglichst kleinen Raume die denkbar grösste Filtrirfläche.

Filtrirapparat mit concentrisch zu einander angeordneten Filterzellen von D. Black (D. R. P. Nr. 114 836) ist dadurch gekennzeichnet, dass letztere aus einem Gerippe bestehen, welches aus über einander in Abständen angeordneten Ringen gebildet wird, wobei am Kopf- und Fussende dieser Bolzen zwischen geeignet gestalteten Ringen innen und aussen ein Filtertuch eingeklemmt wird, das an den Ringen Auflage findet.

Zur Reinigung von Filtertüchern u. dgl. in Filtrirapparaten hat man nach D. Black (D. R. P. Nr. 115 443) auch rotirende Bürsten verwendet. Solche Bürsten müssen, da sie sich sehr schnell abnutzen, häufig erneuert werden und greifen, da sie immer gleich stark auf- und bez. anliegen, das Filtertuch sehr an. Um diese Uebelstände zu vermeiden, sollen die Bürsten an ihren Trägern verstellbar angeordnet werden, so dass sie auch bei Abnutzung ihrer Borsten weiter gebraucht werden können.

Verfahren zum Filtriren schwer filtrirbarer, zäher Flüssigkeiten von A. Krefting (D. R. P. Nr. 107 624) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit nach einander Gewebe mit offenen Maschen und abnehmender Maschengrösse passirt, wobei dafür gesorgt wird, dass die Flüssigkeit über frische Filterflächen geführt wird, um eine Verstopfung der Poren zu verhindern, und zwar dadurch, dass die verstopfenden festen Theile durch einen an die entgegengesetzte Seite des Filtertuches angreifenden, durchschlagenden Wasserstrahl entfernt werden.

Verfahren zum Scheiden von in einer Flüssigkeit enthaltenen fein vertheilten Substanzen von verschiedenem specifischen Gewicht, oder fein vertheilten und gelösten Substanzen, von Wielgolaski (D. R. P. Nr. 108 447) ist dadurch gekennzeichnet, dass in eine Centrifuge die die suspendirten Substanzen enthaltende Flüssigkeit und eine andere Flüssigkeit (Wasser) in zwei gesonderten Strömen eingeleitet und derart zusammengeführt werden, dass vermittels der Centrifugalkraft und des nach innen gerichteten Wasserstromes die suspendirten Substanzen je nach ihrem specifischen Gewicht von einander geschieden aus der Centrifuge geschleudert werden. Durch das Rohr *a* (Fig. 226 S. 540) wird Wasser oder eine andere reine Flüssigkeit *w*, und durch das Rohr *b* die die suspendirten Substanzen enthaltende Flüssigkeit *s* in die Centrifuge gesondert eingeführt. Die die Centrifuge verlassende und die leichteren Bestandtheile enthaltende Flüssigkeit ist mit *u*, und die die schwereren Substanzen enthaltende Flüssigkeit mit *r* bezeichnet. In der Centrifuge ist ein flacher Kanal *e* angeordnet, der nach aussen zu mit dem Wasserraum *c* und nach der Mitte hin mit dem das Reinigungsgut *s* aufnehmenden Raum *d* in Verbindung steht. Die feinen Kanäle *f*

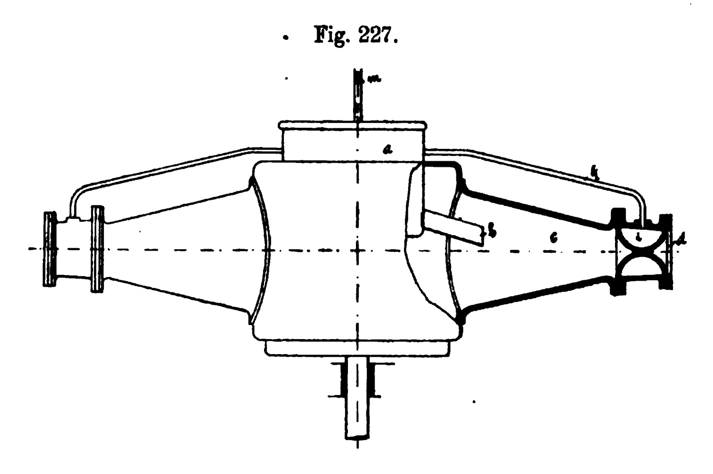
und *g* zweigen von dem Kanal *e* an der Aussen- und Innenseite desselben ab. Die Strömungen sind mit Pfeilen angedeutet. Die Abmessungen sind so getroffen, dass das Wasser vom Raum *c* in einem recht kräftigen Strom in den Raum *e* eintritt und diesen bis nach der Kante *h* durchströmt. Der Kanal *f* oder dessen Austrittsöffnung ist so eng, dass nur ein kleiner Theil des Wassers hier ausgeschleudert wird, während der Hauptstrom nach der Ueberfallkante *h* geht und durch den Kanal *g* ausgeschleudert wird. Die durch die Oeffnung *d* in den Kanal *e* eintretende, die suspendirten Substanzen enthaltende Flüssigkeit wird sich hier derart theilen, dass die schwereren Bestandtheile vermittels ihrer Centrifugalkraft gegen den Wasserstrom nach dem Kanal *f* hin strömen und hier Ausgang finden, während die leichteren Bestandtheile zusammen mit dem Wasser nach *h* getrieben und durch den Kanal *g* ausgeschleudert werden. — Dieses Verfahren kann auch zur Scheidung von in einer Flüssigkeit enthaltenen fein vertheilten und gelösten Substanzen Verwendung finden, indem die gelösten Substanzen durch den Kanal *g* und die festen Stoffe durch den Kanal *f* ausgeschleudert werden. Je nach der Verschiedenheit der specifischen Gewichte müssen die Abmessungen verschieden gewählt werden, damit eine geeignete Strömungsgeschwindigkeit in dem Raum *e* erhalten wird.

Fig. 226.

Scheide- oder Filtrircentrifuge zur continuirlichen Scheidung von festen Stoffen und Flüssigkeiten von M. Zahn (D. R. P. Nr. 110576) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Scheideraum aus Rohren besteht, nach deren Enden die festen Stoffe abfliegen, während die Flüssigkeit durch centripedale oder durch centrifugale Oeffnungen oder durch eine Combination beider austritt. Der Verschluss *d* (Fig. 227) derselben hat die Gestalt eines hohlen Ringes, dessen Wandungen nach innen zu aus Gummi bestehen. Diese Ringe werden durch Leitungen *m* und *k* mit comprimirter Luft oder Wasser gefüllt, wodurch sich die Oeffnungen der Ringe schliessen. Das durch den Behälter *a* und die Rohre *b* in die Scheideräume *c* gelangende Gemisch von Flüssigkeit und festen Stoffen wird in denselben geschieden. Die Flüssigkeit tritt in das Innere der Centrifuge ein und findet durch ein im Boden der Centrifuge angebrachtes Loch ihren Austritt. Die festen Stoffe sammeln sich an den

Verschlüssen *d*. Sobald der Druck hier eine gewisse Höhe erreicht hat, wird die Oeffnung des Ringes frei und lässt feste Stoffe entweichen, wobei der Ring zusammengepresst wird. Der stärkere Druck pflanzt sich

Fig. 227.



durch die Leitung *k* nach dem Verschluss des anderen Rohres fort und hält dieses so lange geschlossen, bis der Druck vom Innern der Centrifuge gegen den Verschluss in beiden Rohren gleich ist.

Auslaugeapparat von W. Albach (D. R. P. Nr. 112710) ist bestimmt zum Auslaugen von Hopfen, Farbholz, Gerb- und anderen Materialien behufs Gewinnung der technisch werthvollen Harze, ätherischen Oele, Gerbstoffe u. dgl. Jeder der Extractionscylinder A^1 A^2 A^3 A^4 (Fig. 228 u. 229 S. 542) ist ein cylindrischer Kessel, der mit einem Deckel *a*, an dem sich ein Lufthahn *b* befindet, durch Flügelmutterschrauben verschliessbar ist. Nahe am Boden besitzt er eine Entleerungsöffnung, welche durch einen Deckel *c* verschlossen ist. In der Höhe der Entleerungsöffnung liegt im Kessel ein Ring *e* und auf demselben ein feinmaschiger Siebboden e^1. Ferner ist im Kessel ein durchlöcherter, auf dem auszulaugenden Material aufliegender und mit diesem steigender und sich senkender Querboden, ein sogenannter Senkboden *f*, eingelegt. Das Dampfzuleitungsrohr mündet sowohl in den Raum oberhalb des Senkbodens *f*, als auch in den Raum unterhalb des Siebbodens e^1. Der Dampfzugang kann durch die Ventile *h* und *i* geregelt werden. Im Boden des Cylinders ist ein Ab- und Auslaufrohr *k* angebracht, das sich mittels T-Stückes verzweigt; der eine Zweig ist mit Ablasshahn *l* versehen, während der andere Zweig das Steigrohr k^1 bildet, welches nach der Laterne *n* führt, die mit Ueberlauf *m* und Ablaufrohr *r* versehen ist. Das Rohr *r* trägt am unteren Ende den Ablasshahn r^1. In der Laterne ist die Thätigkeit des Apparates ersichtlich. Die Cylinder stehen mit einem erhöht angeordneten, gemeinschaftlichen Condensator *C* in Verbindung. Oben ist der Condensator, um ihn vor einfallendem Schmutz

zu schützen, bedeckt; der Deckel mündet aber in eine gelochte Kappe *t* aus. Unten am Condensator ist ein viertheiliger Klappenkasten *v* angebracht. Ausserdem steht der Wasserraum des Condensators mit der

Fig. 228.

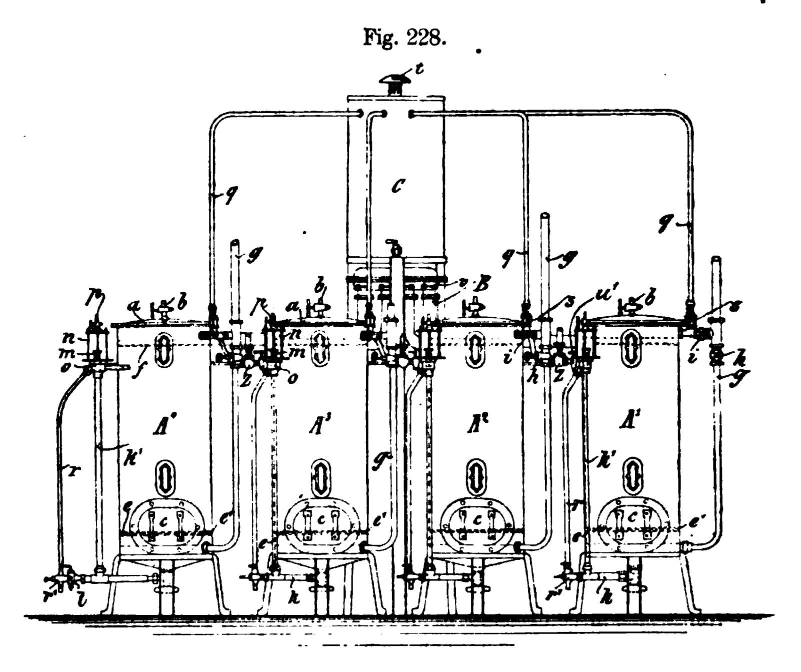
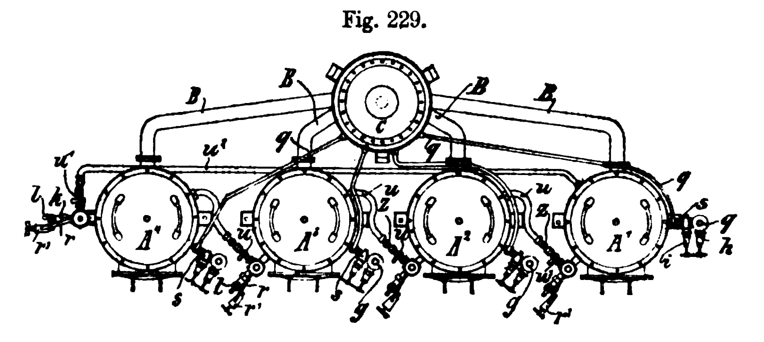


Fig. 229.



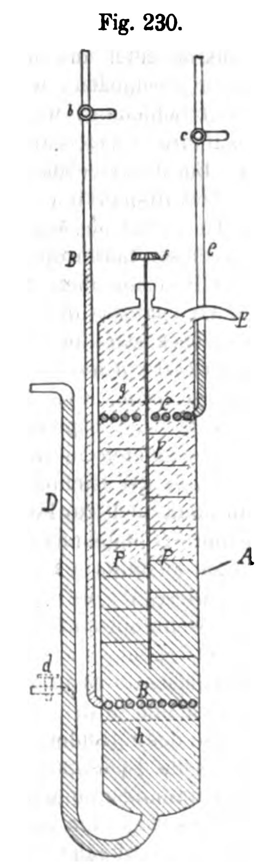
Dampfleitung *g* jedes Extractionscylinders durch ein Rohr *q* in Verbindung, um angewärmtes und niedergeschlagenes Wasser aus dem Condensator überzuleiten. — Soll der Apparat in Betrieb gesetzt werden, so werden die Cylinder oben geöffnet und die Räume zwischen den Siebböden e^1 und den Senkböden *f* mit den zu extrahirenden Stoffen gefüllt und die Cylinder wieder geschlossen. Man beginnt nun mit dem Cylinder A^1, schliesst alle Hähne bis auf den Lufthahn *b* und lässt den

Dampf je nach Erforderniss durch Oeffnen des Ventils h in den Raum unter dem Siebboden e^1 eintreten. Die Luft entweicht am Lufthahn b und der Dampf durchdringt die auszulaugenden Materialien, lässt dieselben ausschwitzen und bereitet auf diese Weise die Extraction vor. Hiernach wird das nach unten führende Dampfventil h geschlossen und das Ventil i geöffnet. — Gleichzeitig wird Wasser, das durch die aufsteigenden Dämpfe in den Condensator C vorgewärmt wurde, durch Rohr q in das Mischventil s übergeführt, in welchem es mit dem von i kommenden Dampf zusammentrifft, von letzterem zerstäubt und über die in dem Cylinder A^1 befindlichen Materialien vertheilt wird. Ueberflüssige Dämpfe werden unter Vermittelung der Rohre B und des Klappenkastens v in den Condensator C geleitet und daselbst niedergeschlagen. Die zerstäubte Flüssigkeit sickert durch die Stoffe hindurch und nimmt die durch das Dämpfen ausgeschwitzten Extracte, Extractbrühe bildend, mit. Die Extractbrühe steigt allmählich im Cylinder und im Steigrohr k^1 an. Wenn sie so hoch steht, dass sie an dem Ueberlauf m in der Laterne n sichtbar wird, öffnet man den Hahn r^1 und den Lufthahn p. Von der Extractbrühe läuft dann so viel ab, wie durch die Wasserzerstäubung und das Condenswasser erzeugt wird, was wiederum durch früheres oder späteres Schliessen des Mischventiles s bez. des Dampfzuführungsventiles i geregelt werden kann. Im Cylinder wird die Extractbrühe durch Siebboden e^1 geseiht, wodurch mitgeschwemmte kleine Holztheile zurückgehalten werden. Man lässt aus dem Cylinder A^1 diejenige Menge Brühe, die den gewünschten Stärkegrad hat, auslaufen. — Hat man die Menge von bestimmter Concentration erhalten, so wird der Hahn r^1 geschlossen und die im Cylinder noch sich bildende Brühe durch Oeffnen des Hahnes u^1 in den nebenstehenden zweiten Cylinder A^2 geleitet, in dem vorher schon gedämpft und dadurch zur Extraction vorbereit worden ist. Die nunmehr in Cylinder A^1 noch entstehende Brühe läuft in den Cylinder A^2, sickert dort durch frisches Material hindurch und nimmt die durch das Dämpfen schon gelösten Extracttheile in sich auf. Ist sie auch im Cylinder A^2 angestiegen, so lässt man wieder durch Oeffnen des entsprechenden Hahnes r^1 die gewisse Menge Brühe aus diesem auslaufen, und ist dieses geschehen, so arbeitet man auf dieselbe Weise mit dem dritten Cylinder A^3, so dass dann die im Cylinder A^1 entstehende Brühe, die immer noch Extractbrühe enthält, durch den Cylinder A^2 in den Cylinder A^3 geht und dort in gewünschter Concentration ausläuft. Ist auch aus dem Cylinder A^3 die gewünschte Menge erhalten, so leitet man die Brühe aus dem ersten durch den zweiten und dritten in den vierten Cylinder, während immer noch verdünnte Brühe durch Wasserzerstäubung im ersten Cylinder A^1 erzeugt wird. — Nun wird der Cylinder A^1 entleert, mit neuem Material gefüllt und dasselbe durch Dämpfung wieder zur Extraction vorbereitet. Während dessen wird die Wasserzerstäubung zur Brühebereitung in dem Cylinder A^2 vorgenommen. Die Brühe geht dann aus Cylinder A^2 durch A^3 und A^4 in den frisch gefüllten Cylinder A^1, wo die gewisse Menge wieder abgelassen wird. So

geht es im Kreislauf fort, so dass also immer in dem am längsten in Betrieb befindlichen Cylinder die Brühebildung durch Zerstäubung von Wasser beginnt, die noch zu dünne Brühe durch die zwei folgenden Cylinder durchgeht und aus dem vierten, frisch gefüllten Cylinder in der gewünschten Concentration ausläuft. — Der Ueberlauf der Brühe von einem Cylinder in den anderen erfolgt jeweilig nach Schliessung des entsprechenden Hahnes r^1 und Oeffnen des entsprechenden Hahnes u^1. Ist aber die Wasserzerstäubung in einem Cylinder abgestellt, und soll der Cylinder entleert werden, so wird das entsprechende, zwischen je zwei Cylindern hinter dem Hahn u^1 angebrachte Ventil z geöffnet und damit ein Injector in Thätigkeit gesetzt, durch welchen alle Brühe aus dem betreffenden Cylinder herausgesaugt und in den nächsten übergeleitet wird.

Ausscheiden suspendirter oder gelöster Stoffe. Der Apparat von P. Pfleiderer (D. R. P. Nr. 113 946) besteht aus einem cylindrischen Körper A (Fig. 230), in welchem die Mischung und Scheidung der beiden Flüssigkeiten stattfindet. Die specifisch leichtere Flüssigkeit wird durch ein Rohr B mit Absperrhahn b am unteren Ende des Cylinders A zugeführt; das Rohr B läuft im Cylinder A in eine Rohrschlange mit zahlreichen feinen Oeffnungen aus, zum Zwecke einer besseren Vertheilung dieser Flüssigkeit. Die specifisch schwerere Flüssigkeit wird durch das Rohr C mit Absperrhahn c am oberen Ende des Cylinders A eingeführt; auch dieses Rohr läuft im Innern des Cylinders A in eine Schlange aus, die ähnlich wie am Rohre B mit zahlreichen feinen Oeffnungen versehen ist. Beide Flüssigkeiten müssen in dem Cylinder A einen entgegengesetzt gerichteten Weg durchlaufen und sammeln sich an den ihren Eintrittsstellen gegenüberliegenden Enden des Cylinders, so dass also die Rohrschlange B der leichteren Flüssigkeit ziemlich hoch von der schwereren Flüssigkeit bedeckt wird, während die Rohrschlange C der schwereren Flüssigkeit ziemlich hoch in der leichteren Flüssigkeit liegt. Die specifisch schwerere Flüssigkeit tritt am unteren Ende des Cylinders A durch ein Rohr D aus, während die leichtere Flüssigkeit am oberen Cylinderende durch ein Ueberlaufrohr E abfliessen kann. — Zur Inbetriebsetzung des Apparates öffnet man die Hähne b und c, setzt, falls nöthig, das Rührwerk F mittels des Kegel-

Fig. 230.



rades *f* in Bewegung und lässt beide Flüssigkeiten in gleichmässigem Strome zufliessen, wobei sich das Mengenverhältniss beider Flüssigkeiten nach ihrer Beschaffenheit richtet. Die schwerere Flüssigkeit durchströmt dann, nach unten gehend, in fein zertheiltem Zustande die sich oben ansammelnde leichtere Flüssigkeit, welche ihrerseits ebenfalls in fein zertheiltem Zustande durch die sich unten ansammelnde schwerere Flüssigkeit hindurchgeströmt ist. Das Rührwerk *F* bewirkt noch eine sehr innige Durchmischung beider Flüssigkeiten. Hierbei findet dann zwischen den beiden Flüssigkeiten ein Austausch statt in der Weise, dass der aus der einen Flüssigkeit auszuscheidende Körper von der anderen Flüssigkeit aufgenommen wird. — Ueber dem Schlangenrohre *C* kann eine Siebscheibe *g* und unter dem Schlangenrohre *B* ebenfalls eine Siebscheibe *h* angeordnet sein; unter der Eintrittsschlange für die leichtere Flüssigkeit und über derjenigen für die schwerere ist die Einwirkung beider Flüssigkeiten auf einander beendet, und beim Austritt aus dem Cylinder sind sie völlig von einander geschieden. — Die beiden Flüssigkeiten werden, ehe sie durch die Rohre *E* und *D* ununterbrochen abfliessen, in den Räumen zwischen den Eintrittspunkten einer und den Austrittspunkten der anderen Flüssigkeit von einander geschieden, was nöthigenfalls mit Hilfe der Siebscheiben *g* und *h* beschleunigt wird, welche über dem Schlangenrohre *C* und unter dem Rohre *B* angeordnet sind. Ist der Apparat im Ruhezustande, so wird die Berührungsebene *P* beider Flüssigkeiten, die sich stets zwischen den Eintrittspunkten der letzteren befindet, wagrecht liegen, während bei der Thätigkeit des Apparates diese Ebene wellenförmig verläuft. Die Höhe dieser Berührungsebene über dem Boden der Kammer *A* hängt von der Beschaffenheit der Flüssigkeiten ab und zeigt das Mengenverhältniss der letzteren in dem Cylinder an. Damit die Ebene *P* während des Betriebes stets in derselben Höhe gehalten wird, biegt man das Austrittsrohr *D* der schwereren Flüssigkeit in die Höhe und legt den Ausflusspunkt so hoch, dass die Flüssigkeitssäule vom Boden des Cylinders *A* bis zum Ausflusspunkte gemessen mit der Flüssigkeitssäule der beiden Flüssigkeiten in dem Cylinder vom Boden desselben bis zum Ausflusspunkte der leichteren Flüssigkeit gemessen im Gleichgewichte steht. Man kann auch zur Festlegung der Höhe der Ebene *P* den an dem Austrittsrohre *D* angebrachten Hahn *d* so weit öffnen, dass so viel schwere Flüssigkeit ausfliessen kann, als durch das Rohr *C* in den Cylinder einfliesst. Diese Art der Festlegung der Ebene *P* kann man nur dann anwenden, wenn ein einzelner Cylinder Verwendung findet; jedoch treten hierbei leicht Betriebsstörungen auf. Selbstverständlich stehen die Flüssigkeitssäulen in den Rohren *B* und *C* mit den entsprechenden Flüssigkeitssäulen in dem Cylinder *A* im Gleichgewichte. Die Gestalt und Grösse des Cylinders *A*, die Höhe der Eintritts- und Austrittsöffnungen für beide Flüssigkeiten über oder unter der Ebene *P* und die Grösse der Trennungsräume der Flüssigkeiten zwischen den Eintrittspunkten der einen und den Austrittspunkten der anderen Flüssigkeit hängen von der Beschaffenheit der

Flüssigkeiten, von ihrer Mischungs- und Scheidungsfähigkeit, sowie davon ab, ob ein oder mehrere Körper in grösserer oder geringerer Menge abzuscheiden sind. — Soll eine Flüssigkeit nach einander mit verschiedenen, verschiedene Körper aus ihr extrahirenden Flüssigkeiten behandelt werden, so ordnet man so viel derartige Apparate, als für den betreffenden Zweck nöthig sind, in Batterieform an und lässt die zu extrahirende Flüssigkeit der Reihe nach durch verschiedene Cylinder hindurchgehen, in welche verschiedene Extractionsflüssigkeiten einströmen. Ebenso wendet man die Batterieform an, wenn man zur Vollendung des betreffenden Processes denselben mehrere Male wiederholen muss.

Das Verfahren dient z. B. zur Gewinnung von in Wasser gelösten chemischen Präparaten, Theerfarbproducten und Alkaloiden oder von in Wasser theils gelösten, theils sehr fein suspendirten ätherischen oder anderen Oelen durch Ausschütteln der dieselben enthaltenden Flüssigkeiten mit Aether oder anderen geeigneten Mitteln, welche diese Producte leichter lösen als Wasser und sich mit ihm nicht mischen. Ferner dienen sie zur Reinigung von Oelen durch Behandeln mit Säuren, Alkalien, Kaliumbichromat oder anderen in Wasser gelösten Chemikalien in continuirlichem und automatischem Betriebe und sollen in Fabriken chemischer Präparate, Theerfarben, Alkaloide und ätherischer Oele und in der Theer-, Stein- und Pflanzenölindustrie Verwendung finden.

Die Scheidevorrichtung von L. Kaufmann (D. R. P. Nr. 113 939) soll hauptsächlich bei der Verarbeitung von Salzlösungen benutzt werden. Das Gehäuse *a* (Fig. 231) ist in seinem Manteltheile gelocht oder siebartig ausgebildet. Der durchlochte Theil des Mantels wird von einem weiteren, nicht durchbrochenen Mantel *b* umgeben. Ein Deckel *c* kann das Innere des Gehäuses nach oben luftdicht verschliessen. Im Innern der Scheidevorrichtung bewegt sich ein Rührapparat, der aus der Mantelform entsprechend gestalteten Flügeln *d* besteht, welche auf einer Welle *e* befestigt sind. Die Welle *e*, welche durch Stopfbuchse *f* gegen das Gehäuse abgedichtet ist, wird durch das Fusslager *g* unterstützt und ist mit Riemscheibe *h* versehen. Gegen den gelochten Manteltheil legt sich zunächst ein Filtertuch *i* an, in welches ein aus einer grösseren Anzahl von flachen Rippen *k* gebildeter Rost eingesetzt ist. Die Rippen bilden auf dem Filtertuch eine ruhende Materialschicht und bewirken, dass der Mantel beständig mit einer Salzschicht bedeckt ist, welche in Folge der kegelförmigen Gestalt des Gehäuses allmählich nach oben wandert. Das oberhalb der Rippen rotirende Salz wird von einer Schaufel *l* aufgenommen und durch einen Auslass *m* abgegeben. Von hier kann das Salz auf eine Transportschnecke *n* gelangen, um weiter befördert zu werden. — Der Raum im äusseren Mantel *b* ist mit dem Innern des Gehäuses *a* noch durch ein besonderes Rohr *o* in Verbindung gebracht, welches durch einen Hahn *p* abgeschlossen werden kann. Dieses Rohr dient dazu, zur Wiederholung der Filtration in den

Mantel *b* gelangte Flüssigkeit nach dem Innern der Scheidevorrichtung zurückzuführen. Durch *q* wird ein den Mantel *b* umgebender besonderer Heizmantel angedeutet, durch welchen die ganze Vorrichtung mit Inhalt erwärmt werden kann.

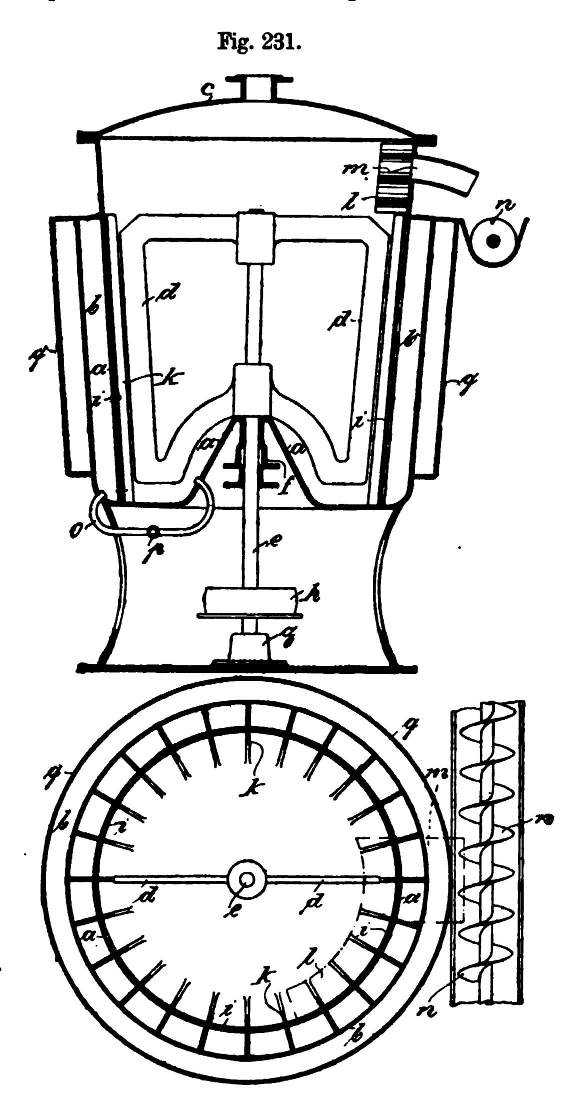


Fig. 231.

Vorrichtung zum Lösen, Auslaugen und Schlämmen fester Körper von C. Hromadnik (D. R. P. Nr. 113511). In Fig. 232 und 233 (S. 548) bezeichnet *a* den in der Mitte cylindrischen, an den Enden aber auf die Weite der Röhrenwege eingezogenen Hohlkörper, in welchem die Schnecke *b* so angebracht ist, dass sie sich mit ihren Umgängen den Wandungen überall anschmiegt und so einen fortlaufenden, schraubenförmigen Weg durch den Hohlkörper bildet. Durch ein oder zwei verschliessbare Mannlöcher *c* kann der Hohlkörper mit dem zu behandelnden Stoff beschickt werden. Der Reinigung wegen besteht der Schieber aus mehreren bei *d* durch Flantschen lösbar verbundenen Theilen; auch stellt man zweckmässig die Schnecke mehrtheilig oder doch so her, dass sie nach dem Zerlegen der Theile des Hohlkörpers herausgenommen werden kann. Rechts schliesst sich dem Hohlkörper das

Saugrohr *e*, links das Druckrohr *f* an, welche beiden Rohre mit der Schleuderpumpe *g*, unter Einschaltung von Ventilen *h* und *i*, verbunden sind. Diese Theile bilden den Umlaufsweg. — Zwischen der Pumpe *g* und den Ventilen *h* bez. *i* münden aber in den Saugweg bez. Druckweg

Fig. 232.

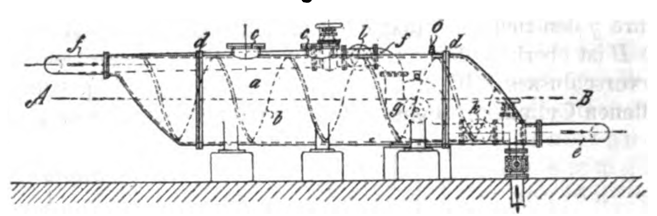
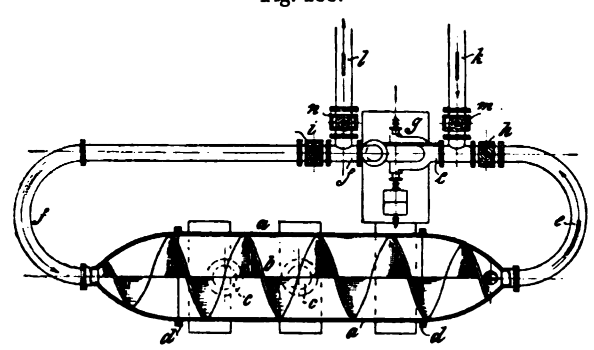


Fig. 233.



das weitere Saugrohr *k* bez. Druckrohr *l*, beherrscht durch die Ventile *m* bez. *n*. Bei geschlossenen Ventilen *h* und *n* und geöffneten Ventilen *m* und *i* lässt man die Pumpe *g* zunächst das Lösungsmittel aus Rohr *k* in den Hohlkörper *a* und in den Umlaufsweg drücken, wobei die Luft aus ersterem durch ein Entlüftungsventil *o* entweicht. Alsdann wird durch die Mannlöcher *c* der zu lösende Stoff eingebracht, worauf erstere wieder geschlossen werden. Nachdem Ventil *m* geschlossen und Ventil *h* geöffnet worden ist, setzt man die Pumpe wieder in Gang, und es tritt nun der Umlauf in der (in Fig. 233) durch Pfeile angegebenen Richtung ein. Die Pumpe saugt die Lösung durch Rohr *e* an, um sie stets von Neuem durch Rohr *f* und durch den schraubenförmigen Weg des Hohlkörpers zu drücken. Nach vollzogener Lösung wird Hahn *n* geöffnet und die (durch ihren eigenen Fall dem Saugraum der Pumpe zufliessende) Lösung durch das Druckrohr *l* nach der Verbrauchsstelle gedrückt.

Apparat zum Auslaugen, Destilliren oder Rectificiren. Nach J. Dick (D. R. P. Nr. 109 582) steht auf dem offenen Boden des Kühlers *A* (Fig. 234) in dessen Innenraum ein nach oben sich erweiterndes und mit einem conischen Deckel *x* dicht verschlossenes, als

Condensator dienendes Gefäss *C*. Im Innern dieses Condensators befindet sich ringsum eine etwas geneigte und nach oben offene Rinne *r*. Diese ist an ihrer tiefstgelegenen Stelle direct mit einer Kühlschlange *s* dicht verbunden. Dieselbe liegt im unteren Theile des Kühlers *A* und umgibt den Condensator *C* als Spirale in der Weise, dass ihr höchster Punkt an der Verbindungsstelle mit der Rinne *r* liegt, während die Ausflussröhre *y* den tiefsten Punkt der Kühlschlange bildet. In dem Kochgefässe *B* ist oberhalb der zur Speisung von *B* dienenden Oeffnung, des Wasserverschlusses *Z W*, ein Rand *p* befestigt, der als Träger des beiderseits offenen Cylinders *l* dient. Dieser Cylinder hat eine abgestumpfte

Fig. 234.

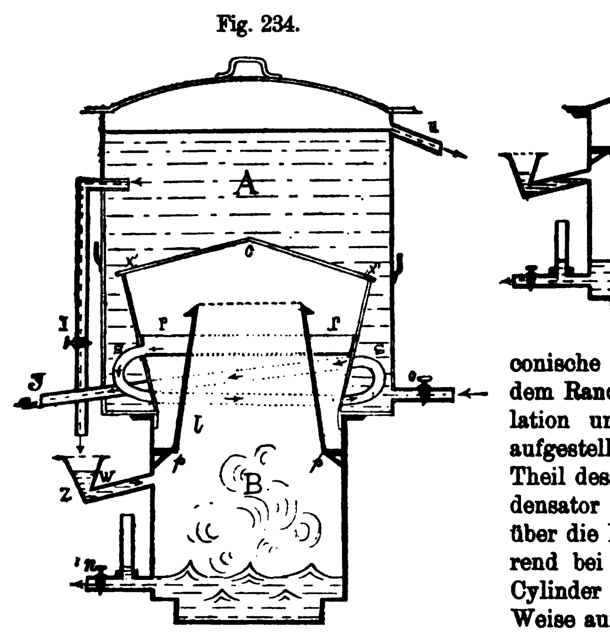


Fig. 235.

conische Form und ist auf dem Rande *p* bei der Destillation und Rectification so aufgestellt, dass der engere Theil desselben in den Condensator *C*, und zwar bis über die Rinne *r* ragt, während bei der Extraction der Cylinder *l* in umgekehrter Weise auf dem Rande *p* ruht (Fig. 235), sich daher völlig im Kochgefäss *B* befindet, um als Aufnahmegefäss für die zu extrahirende Substanz zu dienen. Zu letzterem Zwecke wird, wie Fig. 235 zeigt, die untere Oeffnung des Cylinders mit einem porösen Gewebe verschlossen. Je nachdem nun die beiden Theile *A* und *B* eine runde, ovale oder eckige Form besitzen, werden auch die genannten inneren Gefässe *C* und *l* analog gestaltet sein; dieselben sind entweder aus Metall oder aus einem zum Gebrauche geeigneten Material hergestellt. — Bei der Destillation und Rectification gibt man in das Kochgefäss *B* einige Liter der zu destillirenden Flüssigkeit, so dass ihr Stand im Glasrohre *n* sichtbar ist; alsdann stellt man den Cylinder *l* aufrecht auf den Rand *p* und setzt den Kühler *A* so auf das Kochgefäss *B*, dass die beiden Theile dicht verschlossen sind. Der Kühler *A* wird nun

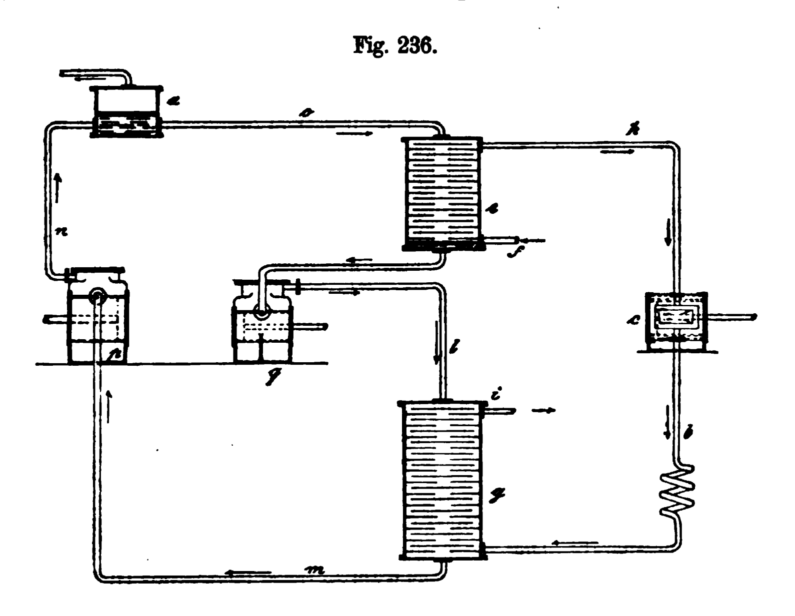
durch Oeffnen des Hahnes *o* mit kaltem Wasser gefüllt. Dadurch werden gleichzeitig die Kühlschlange *s* und der Condensator *C* vom Kühlwasser an ihrer Aussenseite umspült. Der Inhalt des Kochgefässes wird auf einem Herde zum Sieden gebracht und die sich entwickelnden Dämpfe gelangen durch den Cylinder *l* direct in den Condensator *C*. In diesem verdichten sich dieselben zur Flüssigkeit, welche in die Rinne *r* fliesst, gelangt von da in die Kühlschlange *s* und kreist darin bis zur vollständigen Abkühlung, worauf sie durch das Rohr *y* den Apparat verlässt. Mittels der Zuflussvorrichtung *i* und des Wasserverschlusses *ZW* ist man im Stande, die kochende Flüssigkeit fortwährend auf dem gleichen Niveau zu erhalten. Gleichzeitig kann das Kühlwasser mit Hilfe des Hahnes *o* durch die Wasserleitung fortgesetzt erneuert werden, wobei das überflüssige angewärmte Kühlwasser durch das Rohr *u* abfliesst. Falls die Destillation oder Rectification aus dem Wasserbade erforderlich ist, wird zur Aufnahme der zu destillirenden oder zu rectificirenden Flüssigkeit unter dem Cylinder *l* ein besonderes Gefäss eingeschaltet; dieses ruht mit seinem Borde ebenfalls auf dem Rande *p*. — Zur Extraction von Droguen, Vegetabilien u. dgl. benutzt man das Gefäss *B* unter Zuhilfenahme des Cylinders *l*, indem man zunächst die obere Oeffnung des letzteren mit einem passenden porösen Gewebe verschliesst und den Cylinder alsdann umgekehrt in das Gefäss *B* einsetzt. Die zerkleinerten Materialien bringt man in den als Aufnahmegefäss dienenden Cylinder *l* und übergiesst dieselben mit der erforderlichen kalten oder warmen Flüssigkeit. Der gewonnene flüssige Extract durchfliesst den porösen Verschluss und sammelt sich im unteren Theile des Gefässes *B*.

Sonstige Apparate.

Verfahren zur Zerlegung von Gas- und Dampfgemischen. Nach Kaliwerke Aschersleben und K. Kubierschky (D.R.P. Nr. 107 504) wird das zu verarbeitende Gasgemisch im Gegenstrom mit einer Löseflüssigkeit behandelt entweder bei erhöhtem Druck oder niedriger Temperatur. Die nach der Druckentlastung bez. nach der Erwärmung sich ergebende Flüssigkeit ist für die weitere Fortsetzung des Verfahrens an sich mehr oder weniger ungeeignet und wird deshalb durch Behandlung mit Rohgas im Gegenstrome bei niedrigem Druck oder hoher Temperatur verbessert. Hierbei geht der Gas- bez. Dampfgehalt der Lösung dem niedrigen Procentgehalt des Rohgases entsprechend herunter. — Das zu zerlegende Gasgemisch tritt bei *f* (Fig. 236) in den Entlüfter *e* ein, geht von dort durch Leitung *h* zum Compressor *c*, der das Gemisch auf höheren Druck bringt und es durch Leitung *b* nach dem Kühler *k* und dem Absorber *g* schickt. Im Absorber *q* trifft es im Gegenstrom die Löseflüssigkeit, welche durch *l* eintritt, und gibt an sie seine leichter löslichen Bestandtheile ab. Die davon befreiten, noch unter Druck befindlichen Gase treten durch *i* aus und werden in üblicher Weise zur Arbeitsleistung benutzt. Die zu verwendende Löseflüssigkeit

durchströmt alle Apparate im Kreislauf. Pumpe *q* drückt die für die Absorption nothwendige Flüssigkeit von oben durch *l* in den Absorber *g*, der ebenso wie der Entlüfter *e* entweder mit Koks oder einem anderen porösen Material, mit Röhrchen, mit Siebplatten oder Cascadenscheiben

Fig. 236.



gefüllt sein kann. Die mit Gas gesättigte Flüssigkeit fliesst durch *m* zur Pumpe *p* und durch *n* zum Abgeber *a*, in welchem sie unter Druckentlastung von der Hauptmenge des absorbirten Gases befreit wird. Die Flüssigkeit muss nun von der mehr oder weniger beträchtlichen Gasmenge befreit werden, welche auch bei niedrigem Druck noch gelöst bleibt. Vom Abgeber fliesst deshalb die Flüssigkeit durch *o* nach dem Entlüfter *e*, trifft dort im Gegenstrom auf das durch *f* kommende Rohgas, wobei es entsprechend dem niedrigen Partialdruck des Rohgases von leichter löslichem Gas befreit wird, während das Rohgas selbst sich damit anreichert. — Handelt es sich um Gewinnung von Dämpfen, d. h. von Gasen, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, mithin im ursprünglichen Gasgemisch nur durch die Tension vorhanden sind, so kommen solche Löseflüssigkeiten in Betracht, mit denen die zu gewinnende Flüssigkeit mischbar ist. Alsdann findet keine Abgabe von Gas statt, vielmehr wird der absorbirte Dampf im Entlüfter durch ursprüngliches Gas ganz oder theilweise ausgetrieben und letzteres dadurch angereichert. Dies hat zur Folge, dass auch wiederum mehr Gas absorbirt wird, wodurch dann der Gehalt des ursprünglichen Gases eine Steigerung erfährt. Dieser Process geht so lange fort, bis entweder die aus dem Absorber abfliessende Flüssigkeit so viel von der zu gewinnenden Flüssig-

keit enthält, dass sich eine weitere Verarbeitung auf chemischem Wege verlohnt, oder bis bei der Compression in Folge dadurch relativ verminderter Tension die zu gewinnende Flüssigkeit sich im Kühler *k* abscheidet. — Ganz dieselbe Wirkung, welche durch Absorption unter Druck und durch nachherige Druckentlastung im Abgeber und Entlüfter hervorgerufen wird, kann bei constantem bez. Atmosphärendruck erzielt werden durch Wärmedifferenz zwischen Absorber einerseits und Abgeber und Entlüfter andererseits, wobei natürlich der Absorber kalt und Entlüfter und Abgeber dagegen heiss gehalten werden. Während bei Anwendung von Druckdifferenz die Wiedergewinnung der aufgewendeten Energie durch Arbeitsleistung des unter Druck befindlichen, nicht absorbirten Gases herbeigeführt wird, wird die Energie bei Anwendung von Wärmedifferenz durch Wärmeaustauschapparate für die Flüssigkeit wiedergewonnen. — Eine besondere Anwendungsform ergibt sich hier für die Verarbeitung von mehr oder weniger heissen Industriegasen, wie Kokerei- und Schweelgasen, Schwefligsäure-, Salzsäure- und ähnlichen Gasen. Dieselben werden heiss in den Entlüfter geführt, wo sie die Löseflüssigkeit durch Erhitzung und vermöge des geringen Partialdruckes entlüften, während sie sich selbst abkühlen und anreichern. — Selbstverständlich ist nach Vorstehendem in besonderen Fällen auch eine combinirte Anwendung von Wärme und Druck zur Durchführung des Verfahrens möglich.

Apparat zur Trennung von Gasgemischen durch Absorption unter Druck und Entgasung durch Druckreduction von H. Blau (D. R. P. Nr. 107 983). Nach dem Gesetz von Dalton löst sich ein Gasgemisch in einer Flüssigkeit in einem Verhältnis seiner Bestandttheile, welches sich ergibt aus den Producten des Absorptionscoëfficienten jeder einzelnen derselben in der betreffenden Flüssigkeit und ihres Partialdruckes in dem gegebenen Mischungsverhältnisse. Die Löslichkeit nimmt nach Henry dem Drucke proportional zu. Z. B.:

Rauchgase 100 *l*	Absorptionscoëfficient bei 20° und 760 mm b.
CO_2 = 15 *l*	für CO_2 = 0,9014
CO = 6 *l*	„ CO = 0,0231
N_2 = 79 *l*	„ N_2 = 0,0140

1. Abs.	CO_2 = 0,9014 × 0.15	= 0,13500	= 15,0000	= 91,6	= 15.0000	
	CO = 0,0231 × 0,06	= 0.00138	= 0,1533	= 0,9	= 0,1533	
	N_2 = 0,0140 × 0,79	= 0.01110	= 1,2337	= 7.5	= 1,2337	
		0,14748	= 16.3870	= 100,0	= 16,3870	α
	$CO + N_2$	= 0.75392	= 83,6130	=	83.6130	β
		0,90140	= 100.0000		100,0000	γ.
2. Abs.	CO_2 = 0,9014 × 0,916	= 0,82500	= 91.524	= 99.88	= 15,0000	
	CO = 0,0231 × 0,009	= 0.00025	= 0,028	= 0,04	= 0,0045	
	N_2 = 0,0140 × 0.075	= 0.00070	= 0,078	= 0.08	= 0,0127	
		0,82595	= 91,630	= 100.00	= 15.0172	α
	$CO + N_2$	= 0.7545	= 8.370	=	1.3698	β
		0,90140	= 100,000	=	16,3870	γ.

Dabei ist das Verhältniss des Flüssigkeits- zum Gasvolumen = 1,109 : 1,0, und es bedeutet γ das jeweils zur Absorption gelangende, β das durch die Absorption abgeschiedene und α das durch die Absorption gelöste Gasvolumen. Das Gasgemisch (γ) wird unter dem Druck p_1 von den Compressoren durch eine Rohrleitung in den Absorber geführt, wo es, die Flüssigkeit und Diaphragmen von unten nach oben durchströmend, theilweise in Lösung geht und dabei eine den angegebenen Verhältnissen entsprechende Trennung erfährt, da die hierzu erforderliche Menge der Flüssigkeit ($\gamma \times 1{,}109 : p_1$) zugleich durch eine Röhre von oben her eingeleitet wird. Die durch den Process abgeschiedenen Gase ($\beta : p^1$) finden ihren Weg zu einem Cylinder, während die mit Gasen gesättigte Flüssigkeit

$$\left(\frac{\gamma \times 1{,}109}{p_1} + \frac{\alpha}{p_1}\right)$$

nach einem andern Cylinder gelangt. Durch Vermittelung je eines oder je zweier Ventile werden diese Cylinder abwechselnd mit dem Absorber und nach dem Umstellen derselben mit der Atmosphäre bez. mit Behältern in Verbindung gesetzt.

Erhitzung von Gasgemischen. J. Mactear (D. R. P. Nr. 115 725) beschreibt eine Einrichtung, um Gase und Gasgemische, welche zum Zweck der Herbeiführung chemischer Einwirkung der Bestandtheile auf einander einer hohen Temperatur ausgesetzt werden müssen, gleichmässig erhitzen und sie hierbei der Einwirkung einer beliebigen, nach der Natur der zu behandelnden Gase oder Gasgemische sich ändernden Reactionsmasse aussetzen zu können. Die Verwendung einer solchen Einrichtung wird beispielsweise bei der Herstellung von Cyanammonium nothwendig, um in dem zweckmässig aus Kohlenoxyd- und Ammoniakgas bestehenden Gasgemisch diejenige gleichmässige Temperatur und innige Berührung mit etwaigen Reactionsmassen sichern zu können, welche für das Zustandekommen einer vollständigen Umsetzung Bedingung ist. Die aus Porzellan oder anderem geeigneten feuerfesten Material bestehende, zur Aufnahme des Gasgemisches dienende Kammer *a* (Fig. 237 u. 238 S. 554) besitzt einen länglichen Querschnitt. Der Verschluss dieser oben und unten offenen Kammer wird durch aufgesetzte Deckplatten *b* bewirkt, die durch die Kittstellen *d*, die mit Cement, Thon oder anderem geeigneten Material gefüllt sind und durch an der Aussenseite der Kammer über die Fuge gelegte eiserne Bänder *e* mit den Rändern der Kammer *a* zusammenhängen. Die obere Deckplatte trägt zunächst die Oeffnungen b^1, welche mit den Rohrleitungen b^2 b^3 in Verbindung stehen, die zur Einleitung des Gasgemisches dienen. Auch in der am Boden befindlichen Platte *b* sind solche Oeffnungen b^1 angebracht, um die Reactionsproducte durch die Rohrleitungen b^4 b^5 abführen zu können. Der obere und untere Rand der Kammerwandung hat einen flantschenförmigen Ansatz a^1, so dass ein den oberen und unteren Rand umgebender ringförmiger Aussen-

kanal a^2 entsteht, der mit dem Innern der Kammer durch in der Wandung angebrachte Oeffnungen a^3 in Verbindung steht und in welchen gleichzeitig die in den Deckplatten b befindlichen Oeffnungen b^1 ausmünden. Nahe am unteren Rande der Kammerwandung befindet sich ein Ansatz a^6, auf welchen ein Doppelboden f, der mit in geeigneter Weise angeordneten Durchbohrungen versehen ist, ausgesetzt ist. Ueber diesem befindet sich die für die Reaction nothwendige Masse, welche theils aus chemisch activen Körpern, theils aus solchen bestehen, denen nur eine sogenannte Contactwirkung zukommt. Im Innern des von der Kammer a eingeschlossenen Raumes befinden sich Röhren j aus feuerfestem Material, die bis fast zum Boden f hinabreichen und durch entsprechende Oeffnungen der oberen Deckplatte b hindurchgeführt sind. Diese Röhren j umschliessen elektrische Widerstände h, die entweder direct in die Röhren j eingesetzt oder dadurch innerhalb dieser befestigt werden können, dass man sie auf einen Kern von feuerfestem Material aufwindet und mit diesem in den Röhren befestigt. Die Widerstände h stehen mit einer Dynamomaschine oder einer anderen elektrischen Stromquelle in Verbindung, so dass beim Durchgang des Stromes eine Erhitzung der Röhren j und der diese umgebenden Reactionsmasse und Gasgemische erfolgen kann. Die Röhren j sind nun so und in solcher Anzahl in der Kammer vertheilt, dass alle Theile des Inhaltes derselben eine gleichmässige Erhitzung erfahren.

Fig. 237.

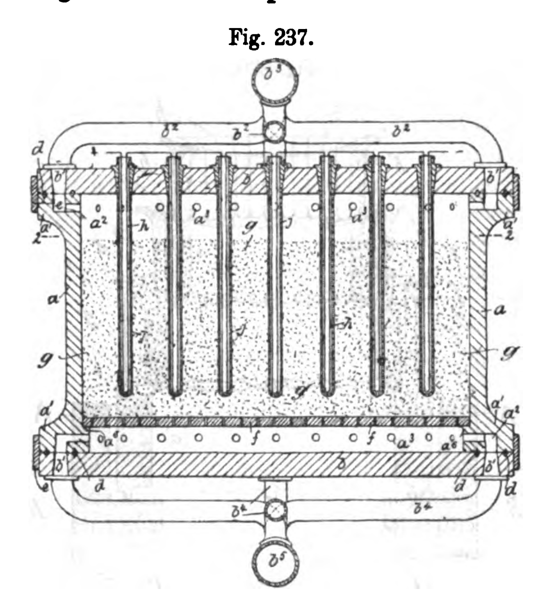
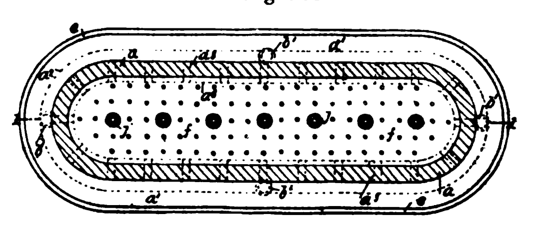


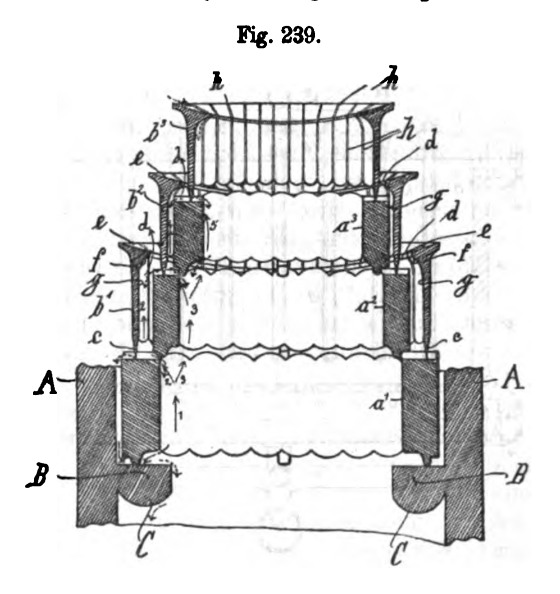
Fig. 238.



Der Apparat zum Verdunsten von Flüssigkeiten oder Vermischen derselben mit Gasen von O. Franz (D. R. P. Nr. 109 580)

besteht im Wesentlichen aus Gruppen von treppenartig aufsteigenden, zu einer Kegelform über einander geschichteten Tropfringen a^1 a^2 a^3 ... (Fig. 239) und von eben so viel Hülsenringen b^1 b^2 b^3 ..., welche auf den Tropfringen aufsitzen. Indem auf jeden Ring ein entsprechender Hülsenring aufgesetzt wird, werden die Wegöffnungen für die Gase eingeschnürt, ohne die Stabilität des ganzen Gebäudes zu beeinträchtigen. Die Hülsenringe $b^1 b^2 b^3$ kommen mit einander nicht in directe Berührung, indem der obere sich in die Höhlung des unteren einschiebt und mit spitzen Füsschen *c* auf dem zugehörigen inneren Ring aufsitzt. Die Hülsenringe bilden äusserlich eine Abdeckung des ganzen inneren Ringsystems, an welchem zwischen je zwei Hülsenringen sich Ringöffnungen *d* für den Austritt der Gase befinden. Die Hülsenringe haben gleichen oder nahezu gleichen Durchmesser, wie die entsprechenden inneren Ringe, auf denen sie aufsitzen. Der Querschnitt der Hülsenringe ist so gewählt, dass sich im inneren Verlauf desselben eine zunächst bei *e* nach innen verlaufende, an der engsten Stelle umkehrende und sich nach aussen wendende Abschrägung *f*, welche in die senkrechte Wandrichtung *g* übergeht, ausgebildet ist. Entlang der Profillinie *e f g* kann das Ablaufen der Flüssigkeit erfolgen. Im Innern der Hülsenringe befinden sich in der Verticalebene verlaufende Furchen *h*, welche das Abfliessen der Flüssigkeit erleichtern. Der Weg der Gase ist durch in zusammenhängenden Linien gebildete Pfeile bezeichnet, während jener der abtropfenden Flüssigkeit durch punktirte Pfeile veranschaulicht wird. Die heraufziehenden Gase *1* theilen sich beim Uebergang nach *d* in zwei Wege *2* und *3*, von denen *2* zwischen b^1 und a^2 weiterzieht, während *3* im Innern von a^2 in die Höhe steigt und sich beim Uebergang von a^2 nach a^3 wiederum in zwei Wege *4* und *5* entsprechend theilt. Die Gase *d* strömen dann an der höchsten Stelle von b^1 zwischen b^1 und b^2 nach aussen u. s. f. Die Flüssigkeit, welche auf die oberen schräg liegenden Stirnringflächen der Hülsenringe b^3 b^2 b^1 auftropft, fliesst an den Innenwandflächen derselben den oberen Stirnseiten der sie tragenden Tropf-

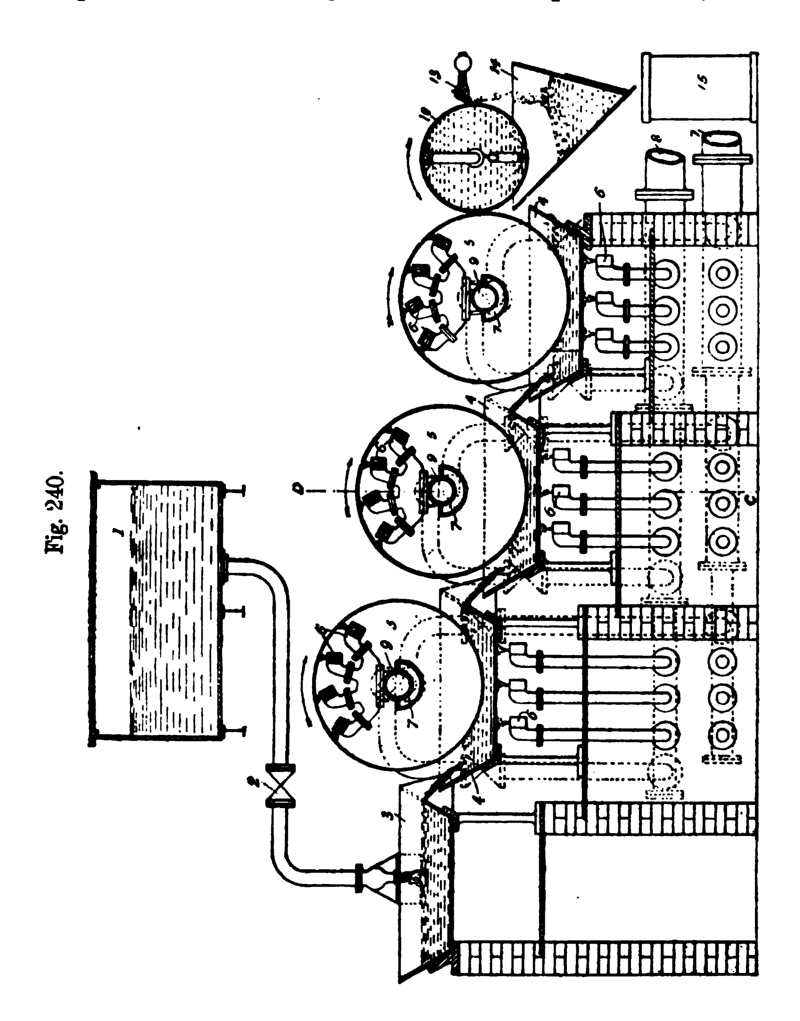
Fig. 239.



ringe zu und in Theilung ihres Weges an Aussen- und Innenwand der letzteren gleichzeitig dem Tragring des ganzen etagenförmigen Aufbaues zu, um schliesslich über die Innenflächen dieses Tragringes in ein Sammelgefäss abzufliessen. Durch diese Art der Gaswege und die Art und Weise des Weges, welchen die Flüssigkeit nimmt, welche von den Hülsenringen auf die darunter liegenden Innenringe übergeht, ist eine innige Berührung zwischen Gasen und Flüssigkeit möglich gemacht. Die in dem Condensationsthurm *A* angebrachten Flantschen *B*, auf denen je ein System von Ringen aufsitzt, sind mit Tropfnasen *C* versehen, um die hinauftropfende Flüssigkeit nicht an die Wände des Condensationsthurmes zu führen, vielmehr alle von Neuem auf die darunterliegenden Ringsysteme zu leiten. Die Anzahl der Tropfnasen an jedem Flantsch muss natürlich der Anzahl der einzelnen Kammern entsprechen.

Vorrichtung zum Eindampfen von Lösungen von W. Mather (D. R. P. Nr. 114835) soll besonders zur Concentration von Natronlauge dienen. Die schwache oder verhältnissmässig schwache kaustische Lösung wird aus dem Behälter *1* (Fig. 240 u. 241) durch das Ventil *2* in geregelter Menge einem Troge *3* zugeführt, der mit einem Ueberlauf versehen ist, durch welchen die Lösung in ruhigem Strom nach dem ersten Verdampfungstroge *4* fliesst, in welchem ein hohler Cylinder *5* ständig umläuft. Der Trog *4* wird geheizt, um die Flüssigkeit auf einer beträchtlichen Temperatur zu erhalten, und auch der hohle Cylinder wird von innen mit Hydrooxygengas oder durch irgend eine andere geeignete Wärmequelle erhitzt, so dass seine äussere Fläche eine erheblich höhere Temperatur als die Flüssigkeit in dem Troge hat. Die Vorrichtung zum Erhitzen besteht aus Brennern *6*, welche durch Rohre *7* und *8* mit Luft und Gas gespeist werden, wobei die Zuführung der Gase zu dem Innern der Cylinder *5* durch einen Zapfen erfolgt, wie dies aus Fig. 241 besonders deutlich zu entnehmen ist, während die Abgase mittels eines Rohres *9* durch den anderen Zapfen abgeführt werden. Es kann natürlich auch jede andere geeignete Erhitzungsvorrichtung Verwendung finden. Da die Oberfläche bez. der Mantel des Cylinders *5* zum Theil in die ätzende Flüssigkeit eintaucht, so bedeckt sie sich mit einer Schicht des Alkalis. Die Wirkung davon ist, dass das in dieser Alkalischicht des Cylinders enthaltene Wasser sehr schnell bei der Drehung des Cylinders verdampft und in Folge dessen die ganze in dem Troge *4* enthaltene Flüssigkeit allmählich mehr und mehr concentrirt wird. Der Vorgang kann sich in der Weise wiederholen, dass ein Ueberlauf die concentrirte Flüssigkeit aus dem ersten Troge *4* nach einem zweiten Troge *4* führt, der in ähnlicher Weise erhitzt wird und einen ähnlichen, umlaufenden Cylinder *5* hat, u. s. f. nach einer beliebigen Anzahl von Trögen mit umlaufenden Cylindern, je nachdem dies der geforderte Concentrationsgrad oder die Behandlung einer bestimmten Lösung zweckmässig erscheinen lässt. — Wo festes Aetznatron erzeugt werden soll, wird die Verdampfung fortgesetzt, bis der Ueberzug oder die Schicht auf der Oberfläche des ersten oder eines anderen Cylinders *5* einer Reihe

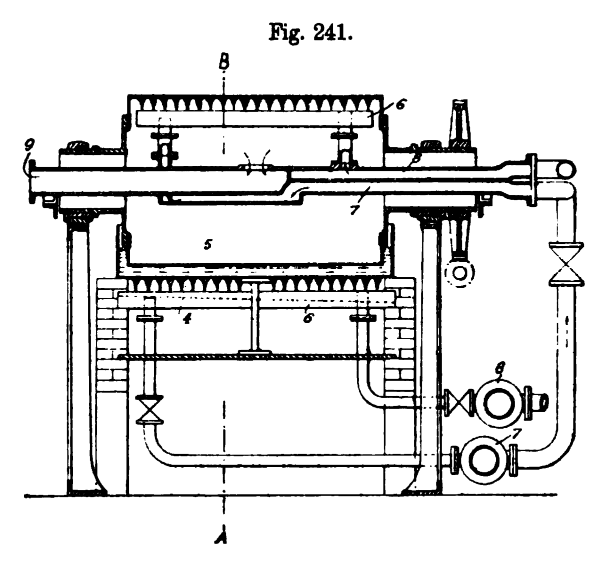
aus wasserfreiem, flüssigem Aetznatron besteht, das von der Oberfläche dieses Cylinders abgestreift wird, während er sich dreht, und zwar durch einen Abstreifcylinder *10*, welcher in entgegengesetzter Richtung umläuft, so dass beide an der Berührungsstelle dieselbe Umfangsgeschwindigkeit erzeugen. — Bei Behandlung von Aetznatron empfiehlt es sich, die Ein-


Fig. 240.

stellung des Abstreifcylinders *10* bis in die unmittelbare Nähe der Oberfläche des letzten heissen Cylinders *5* einzurichten. Der Abstreifcylinder *10* ist ebenfalls hohl und wird kühl gehalten, indem man z. B. unausgesetzt einen Strahl kalten Wassers durch den Cylinder treten lässt. Es erhält der Cylinder *10* ein Einlassrohr, welches durch einen Zapfen

tritt und das Wasser nahe dem Boden des Cylinders austreten lässt, während das Auslassrohr durch den anderen Zapfen führt und nahe der Decke des Cylinders mündet. Der kalte bez. gekühlte Cylinder *10*,

Fig. 241.



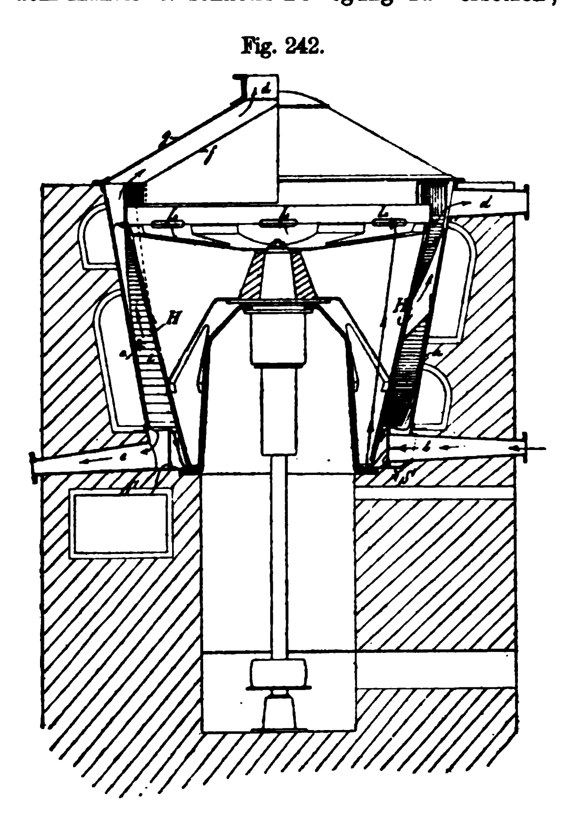
welcher mit dem letzten heissen Cylinder fast in Berührung steht, berührt die Schicht auf der Oberfläche des letzten Cylinders und sammelt diese Schicht, welche unmittelbar auf die Oberfläche des kalten Cylinders übergeht, um sofort zu erhärten; die harte Masse bedeckt den kalten Cylinder *10* mit einer feinen Schicht wasserfreien Aetznatrons, das von dem Cylinder durch einen Abstreicher *13* ständig entfernt wird. Die Schicht reinen, weissen Aetznatrons wird auf diese Weise in die Form von Pulver oder feinen Schalen bez. Schuppen gebracht, die in einen Aufnahmetrichter *14* fallen, aus dem sie in Verpackungstrommeln *15* für die Verfrachtung übergeführt werden können. — Eine wesentliche Bedingung für den Erfolg der Vorgänge ist, dass alle Metalltheile des Apparates, welche mit der Flüssigkeit in Berührung kommen, aus einem Material bestehen bez. mit einem solchen Material bekleidet sind, welches durch die Berührung mit der zu behandelnden Flüssigkeit nicht leidet, letztere selbst nicht angreift und das andererseits der anzuwendenden Hitze Widerstand leistet. — Als Vortheil der vorbeschriebenen Einrichtung wird angeführt, dass, da die Schicht von dem heissen Cylinder durch den kalten Cylinder abgenommen wird, das Abstreichen der heissen Cylinder durch einen Abstreicher u. s. w. vermieden wird; es kann in Folge dessen die Oberfläche dieses heissen Cylinders erforderlichenfalls aus einem theuren Material bez. Metall gewählt werden, da keine Abnutzung wie sonst bei Verwendung von Abstreichern eintreten kann. — Wenn die Verdampfung und Concentration beschleunigt werden soll, so können

der bez. die Cylinder und Pfannen in eine Vacuumkammer eingeschlossen werden.

Das Verfahren zum Verdampfen und Destilliren von Flüssigkeiten nach E. Theisen (D. R. P. Nr. 112509) besteht im Wesentlichen darin, dass die zu destillirende oder zu verdampfende bez. zu kühlende Flüssigkeit in dünner Schicht durch einen centrifugirten Gasdruck zwangsweise und in schneller Bewegung über die Innenseite eines von aussen beheizten oder gekühlten geschlossenen Körpers geleitet wird, der nur mit Aus- und Eingängen für die Flüssigkeit und einem Ausgange für die erzeugten Gase versehen ist und dass die dabei durch die Erwärmung erzeugten Gase aus dieser schnell circulirenden dünnen Flüssigkeitsschicht durch geeignete Schrägstellung und Form der Flügel gleichsam abgeschält und schnell entfernt werden, damit jede weitere Berührung der im Apparat einmal erzeugten Gase mit der Flüssigkeit nach Möglichkeit verhindert, und so eine constante, möglichst hohe Gas- bez. Dampfleere im Apparat erreicht wird. Es ist dabei von Vortheil, die Dämpfe möglichst schnell von der Stelle, wo sie erzeugt werden, aus der Flüssigkeit, falls diese von aussen erhitzt wird, fortzuführen, wobei die Gase aus der, dem Boden oder der Heizfläche am nächsten befindlichen Flüssigkeitsschicht nicht die darüber befindliche Flüssigkeitsschicht zu durchziehen gezwungen sind. Die durch Sieden hoher Flüssigkeitsschichten erzeugte Blasenbildung bringt aber noch bei manchen Flüssigkeiten, z. B. bei Theerdestillation, bei Concentration mancher Laugen, wie Strontianlaugen u. s. w., verschiedene Nachtheile mit sich, indem durch Ueberschäumen und Explosionen in der Masse ein nachtheiliges Mitreissen von nicht gasförmigen Körpern entsteht, wodurch die Dämpfe verunreinigt werden. Diese Nachtheile sollen durch das folgende Verfahren beseitigt werden. Durch die zwangsweise starke und gleichmässige Bewegung der dünnen Flüssigkeitsschicht auf der Heizfläche und durch das zwangsweise Abschälen der erzeugten Gase und Dämpfe durch die Gascentrifuge ist eine äusserst schnelle Fortführung der aufgenommenen Wärme in Dampfform und dadurch eine sehr intensive Beheizung der Apparatfläche gestattet, ohne befürchten zu müssen, durch zu starke Wärmezuführung oder durch zu hohe Temperatur selbst difficile Flüssigkeiten zu beschädigen. Wichtig ist aber auch, dass bei der Verdampfung bez. Destillation empfindlicher bez. leicht veränderlicher Flüssigkeiten die Temperatur des Apparates leicht geregelt werden kann, und somit dieser für die fractionirte Destillation besonders werthvoll wird. Hierzu kommt, dass sich durch die continuirliche Circulation einer äusserst dünnen Schicht nur eine sehr geringe Menge der betreffenden Flüssigkeit zur Zeit in dem Apparate befindet. — Die Apparate bestehen aus den von aussen zu beheizenden stillstehenden Flächen *a* (Fig. 242 S. 560) mit dem Eingangsstutzen *b* und dem Ausgangsstutzen *c* für die Flüssigkeit, sowie dem Ausgangsstutzen *d* für die erzeugten Gase oder Dämpfe und aus einer im Inneren dieses Behälters befindlichen Centrifuge. Dieser Centrifugenkörper ist aussen mit Kanälen zur Auf-

nahme von Flügeln zum Abschälen und zur schnellen Fortführung der erzeugten Dämpfe versehen. Er dient aber zugleich auch dazu, die auf den oberen Theil des Mantels geleitete Flüssigkeit zu vertheilen und auf dem Mantel in schnelle Bewegung zu versetzen, um durch den so erzeugten schnellen Lauf der Flüssigkeitsschicht eine gleichmässig bedeckte Heizfläche und zugleich eine hohe Concentration in der Flüssigkeit zu erreichen. Um eine ununterbrochene Concentration in der im Apparate befindlichen Flüssigkeit auf der Heizfläche zu bewirken, ist auch hier in dem Centrifugenkörper ein Hebeconus eingebaut, zum Zwecke, die auf den Boden gelangte Flüssigkeit aufzunehmen und wieder auf den oberen Theil der Heizfläche zuführen. Hierbei dient der Conus zugleich als Mischer der unten neu eingeleiteten Flüssigkeit. Letztere wird ihm durch den Stutzen *b* zugeleitet und mischt sich mit der über den Bodenrand laufenden, schon dem Process ausgesetzt gewesenen Flüssigkeit. Die frische Flüssigkeit wird mit dieser auf der Conusfläche hochgetrieben, wobei noch bessere Mischung und Wärmeaustausch eintritt, bevor diese gemeinschaftlich auf die Heizfläche geleitet werden. Jedoch kann die Flüssigkeit auch durch einen am oberen Ende der Apparatfläche anzubringenden Einlassstutzen zugeführt werden. Fig. 242 zeigt z. B. einen Apparat mit nach oben stark erweiterter Heizfläche *a* und eine Gascentrifuge mit conisch und zugleich schräg gestellten Schälflügeln *e*. Die Haube des Apparates ist auf der linken Seite innen mit einem Doppelmantel *f* versehen, um zwischen der Haube *g* und diesem Mantel den durch den Flügeldruck erzeugten Gasstrom ungehindert austreten zu lassen, während auf der rechten Seite der Gasaustrittsstutzen seitlich

Fig. 242.



angebracht ist, zum Zwecke, den oberen Theil der Schälflügel als Exhaustor auf den Gasstrom wirkend zu benutzen und so eine Gasleere im Apparate zu halten.

Zellentrommel für Trockenapparate von Möller & Pfeifer (D. R. P. Nr. 108 250). An der Zellentrommel des Pat. 103 144 (J. 1899, 1193) ist eine aus zwei Theilen bestehende Verlängerung angebracht. Der erste Theil *s* (Fig. 243) ist mit Vorschubwinkeln, der zweite *o* mit bis zur Trommelmitte durchgehenden Wänden versehen. Letztere sind ebenfalls beiderseits mit Vorschubwinkeln besetzt.

Röhrentrockner der Maschinenfabrik Buckau (D. R. P. Nr. 114 550). Um das Trockengut gesondert vom Trockenmittel und Wrasen abzuführen, sind in die Austrittsenden der Trockenröhren *a*

Fig. 243.

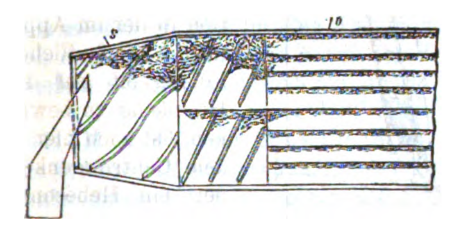


Fig. 244.

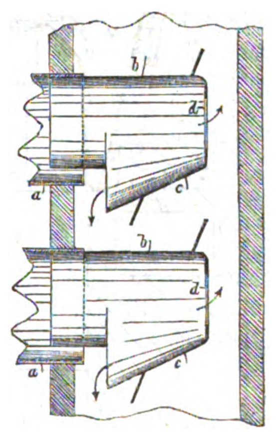
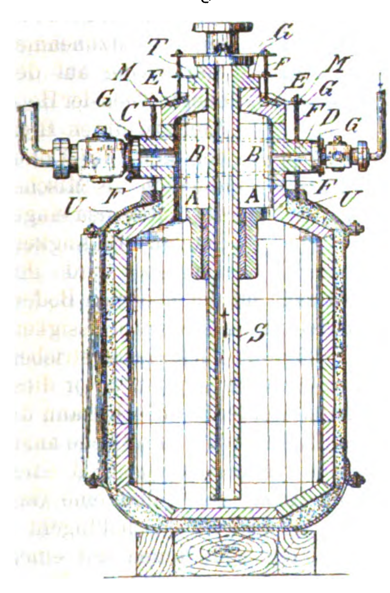


Fig. 245.



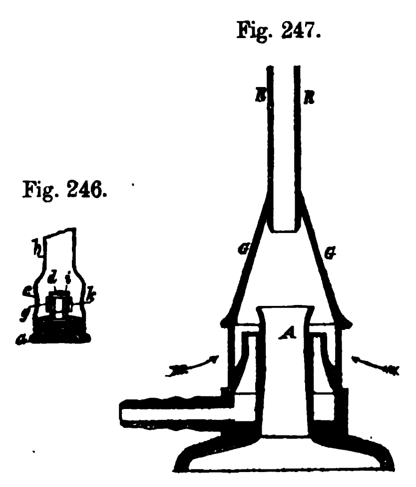
(Fig. 244) kurze Rohrstutzen *b* federnd eingesetzt. Diese Rohrstutzen sind mit einer taschenförmigen, nach rückwärts geneigten und offenen Erweiterung *c* versehen, um hier das Trockengut zu entleeren. Das Trockenmittel und der Wrasen entweichen durch die Oeffnung *d*.

Auswechselbarer Stutzen für Thongefässe. Nach J. Marx (D. R. P. Nr. 113 206) besteht der Aufsatz aus dem mittleren Theil *B* (Fig. 245) mit den Stutzen *C* und *D*, an welche nach Bedarf die Röhren für Druckluft und den Zulauf angeschraubt oder angehängt werden, und dem Deckel *E*, an dem das Steigrohr sitzt. Die Befestigung

der einzelnen Theile des Aufsatzes mit einander, sowie desselben an dem Gefäss geschieht mit Hilfe von Bolzen *F*. Zu dem Zwecke sind auf die Thonflantschen Metallringe *G* gelegt, in denen die Bolzen *F* sitzen oder an denen sie verschraubt sind. Bei einem Gefäss mit Ummantelung (Fig. 245) sind die Bolzen *F*, mit denen der Aufsatz an dem Gefäss befestigt ist, direct in der Ummantelung *U* verschraubt und werden diese Bolzen durch Muttern *M* mit dem Metallring *G* auf dem Deckel *E* fest verbunden. Bei den Thongefässen ohne jede Ummantelung ist die Oeffnung *A* des Gefässes mit einem Flantsch *H* versehen, unter dem ein Metallring *R* liegt, in dem die Bolzen *F* stecken. Im Uebrigen ist die Befestigung dieselbe, wie bei den Gefässen mit Ummantelung. — Der Theil *E* kann auch ganz fortfallen, so dass das Steigrohr *S* mit seinem Ansatz *T* direct auf dem Theil *B* aufliegt. Dieser Theil *B* muss dann aber, wenn man den Ansatz *T* nicht so gross machen will wie die Oeffnung *A*, nicht cylindrisch, sondern conisch geformt sein, so dass er sich auch nach oben zu verjüngt. In Folge dieser Einrichtung hat man den Vortheil, dass, wenn ein Stutzen bricht, für denselben nur ein anderer Kopf auf das Gefäss geschraubt zu werden braucht.

Bunsenbrenner. Nach K. E. Wiberg und Th. L. Möller (D. R. P. Nr. 110 820) ist auf die Düse *a* (Fig. 246) das Mischrohr *b* mit den Luftöffnungen *c* aufgeschraubt. Auf das obere, mit Aussengewinde versehene Düsenende ist ein kappen- oder hutförmiger Ventilkörper aufgeschraubt, dessen Scheibe *d* über dem Düsenrand mit einem Kranz von Schlitzen oder Löchern *i* und dessen Mantel *g* mit einem Kranz von Rinnen oder Rippen *k* versehen ist. Die richtige Einstellung des Ventilkörpers erfolgt nach Anzündung des Brenners mit Hilfe eines kleinen Stäbchens oder dgl., welches man durch eine Luftöffnung *c* hindurch in die Rinnen, Rippen oder Zähne *k* einschiebt. Durch Rechts- oder Linksdrehung des Stäbchens wird der Ventilkörper hoch- oder niedergeschraubt und dadurch der Gasdurchlass vergrössert oder verkleinert.

Fig. 246. Fig. 247.



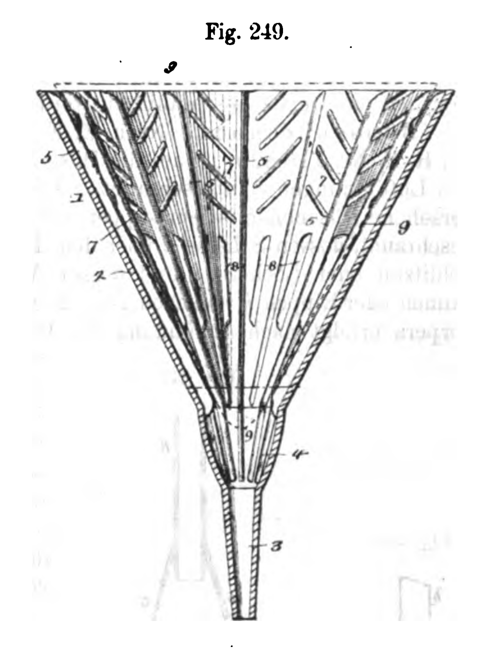
Bunsenbrenner. Nach R. Eisenmann (D. R. P. Nr. 106 270) kann der Brenner nach Pat. 104 627 dem ursprünglichen Bunsenbrenner in der Weise ähnlicher gemacht werden, dass das innere Rohr *A* (Fig. 247) mit seiner nach aussen gehenden Umbördelung nicht bis oben geführt wird, und dass das Rohr *G* sich conisch nach oben verjüngt und oben statt der Umbördelung ein mit seinem unteren Ende in den Misch-

raum hineinragendes Aufsatzrohr *R* trägt von kleinerem Durchmesser als das Rohr *A*.

Mischrohr für Gasbrenner. Nach Angabe der Lünerhütte (D. R. P. Nr. 113 393) ist hinter den Einströmungsöffnungen des Gasluftgemisches ein hohler Vertheilungskern *d* (Fig. 248) angeordnet, welcher das Gasluftgemisch in einen centralen, den Kern durchströmenden und einen seitlichen Strom theilt; hinter dem Vertheilungskern *d* in dem Rohr *B* sind Rippen *e* vorgesehen, welche den seitlichen Strom des Gasluftgemisches zwingen, in den centralen Strom zurückzukehren und sich mit dem letzteren innig zu mischen.

Fig. 248.

Fig. 249.



Filtrirtrichter nach J. M. E. Riedel (D. R. P. Nr. 110011) besteht aus dem Trichterkörper *2* (Fig. 249), dem Abflussrohr *3* und der Erweiterung *4* zwischen dem Trichterkörper und dem Abflussrohr. Auf der inneren Oberfläche des Trichterkörpers sind Längsrippen *5* angebracht, welche bis zum Anfange der Erweiterung *4* reichen. Zwischen den einzelnen Rippen *5* sind Diagonalrippen oder Vorsprünge *7* und kurze Längsrippen *8* vorgesehen. Alle Rippen besitzen eine gleichmässige Tiefe. Die Rippen *7*, welche zu den beiden benachbarten Längsrippen *5* eine diagonale Stellung haben, sind im oberen Theile des Trichters angebracht, wogegen sich die kurzen Längsrippen *8* unterhalb der Diagonalrippen befinden. Der Trichter kann aus einem einzigen Stück Metall, Glas, Gummi oder anderem geeigneten Material hergestellt werden, oder man kann ihn aus einzelnen Theilen, welche man in üblicher Weise zusammensetzt, zusammenfügen. Legt man innerhalb der gerippten Oberfläche der geneigten Trichterwände eine Lage Filtrirpapier ein, wie es durch die punktirten Linien *9* angedeutet ist, so reicht die Spitze (der Conus) des Filters gerade in die erweiterte Kammer *4* hinein.

Das Papier selbst wird durch die Rippen des Trichters gestützt und dadurch von den Trichterwandungen fern gehalten, wodurch innerhalb des Trichters Kanäle frei bleiben, durch welche das Filtrat unbehindert in die erweiterte Kammer *4* und von da in das Abflussrohr *3* fliessen kann. Aus der Figur ist auch ersichtlich, dass einige der Rippen *5* bis an das untere Ende der erweiterten Kammer reichen. Dies geschieht aus dem Grunde, dass man bei der Herstellung des Trichters aus Glas den Kolben der Glasformmaschine aus der Kammer zurückziehen kann. Man ordnet also vorzugsweise die Rippen *5* in der Weise an, dass sie abwechselnd bis an das obere und das untere Ende der Erweiterung *4* reichen.

Neue Bücher [1]).

Acetylenverein: Methoden zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid. (Halle, C. Marhold.) Pr. 0,4 Mk.

Diese, vom Deutschen Acetylenverein herausgegebene Anleitung ist beachtenswerth.

M. Altschul, K. Scheel und J. H. Vogel: Jahrbuch für Acetylen und Carbid. Jahrgang 1899. (Halle, C. Marhold.) Pr. 10 Mk.

Die vorliegenden Berichte über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte auf diesem Gebiete werden den Acetylen-Interessenten willkommen sein.

F. B. Ahrens: Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. (Stuttgart, F. Enke.)

Verf. bestimmt diese Anleitung als „Lehr- und Nachschlagebuch für Studierende, Chemiker, Hüttenleute, Techniker u. s. w." Ref. möchte dasselbe besonders für den Unterricht empfehlen.

Beck: Die Geschichte des Eisens in technischer und culturgeschichtlicher Beziehung. 5. Abtheilung: Das XIX. Jahrhundert von 1860 an bis zum Schluss. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn.)

In jeder Beziehung empfehlenswerth.

A. Claassen: Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. 1. Band, unter Mitwirkung von H. Cloeren. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn.) Pr. geb. 20 Mk.

Der vorliegende 1. Band behandelt sehr ausführlich die Untersuchung und Bestimmung der Metalle und sonstigen unorganischen Stoffe. Das Buch ist besonders als Nachschlagebuch zu empfehlen.

E. Dreher: Die Grundlagen der exacten Naturwissenschaft im Lichte der Kritik. (Dresden, „Apollo".) Pr. 2,40 Mk.

C. Engler: Zur Geschichte der Bildung des Erdöls (Sonderabdruck a. d. Ber. deutsch. chem. Ges. 1900).

Verf. wendet sich gegen die Diatomeen-Theorie (S. 20); die Abhandlung ist sehr beachtenswerth.

---

1) Der Uebersicht wegen werden alle Bücher, welche nicht dem Verf. des Jahresb. eingeschickt wurden und diejenigen, welche nichts Besonderes bieten, lediglich mit Titel angeführt. Fischer.



J. Ephraim: Die Acetylen- und Calciumcarbid-Industrie vom patentrechtlichen Standpunkte. (Halle, C. Marhold.)

J. Formanek: Die qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper. (Berlin, Rud. Mückenberger.) Pr. geb. 8 Mk.

In zweckentsprechender Weise gibt Verf. eine Darstellung der Spectralanalyse, welche allen Analytikern empfohlen werden kann.

Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie. 4. Aufl. (Leipzig, Otto Wigand.)

Im März 1885 erschien die vom Verf. bearbeitete 12. Aufl. von Wagner's Handbuch der chemischen Technologie, bei welcher noch die Anordnung Wagner's beibehalten war, die aber bei der 13. Auflage (1889) verlassen werden musste, weil sie die Uebersicht zu sehr erschwerte; diese Bearbeitung wurde bereits als völlig selbständig anerkannt (J. 1890, 608). Die nächste Auflage erschien im Jahre 1893. Schon vor 2 Jahren war eine neue Auflage erforderlich. Wegen sonstiger Arbeiten konnten aber bis Herbst 1899 nur die ersten 22 Bogen fertig gestellt werden und im Sommer 1900 die Gruppen III und IV. Damit ist der unorganische Theil (einschliessl. Brennstoffe und Sprengstoffe) des Handbuches abgeschlossen und erscheint als erster Band; der zweite Band, enthaltend den organischen Theil, folgt bis Juli 1901.

Die vorliegende Auflage musste den gewaltigen Fortschritten auf diesem Gebiete entsprechend zum grossen Theil wieder völlig umgearbeitet werden; mehrere Abschnitte (elektrische Herstellung von Alkalien und Chlor, Carbide u. dgl.) wurden neu eingefügt, die übrigen Abschnitte überall ergänzt, unter möglichst vollständiger Angabe der Literatur (der Kürze wegen ist meist auf Fischer's Jahresberichte der chem. Technologie = J. verwiesen).

Ferd. Fischer: Leitfaden der chemischen Technologie. (Leipzig, Otto Wigand.)

Der Leitfaden gibt einen kurzen Abriss der chemischen Technologie; er ist in erster Linie bestimmt Studierenden die Repetition zu erleichtern.

Ferd. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Kohlen liefernden Staaten und die „Kohlennoth“. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn.)

Ausführlich.

Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe. 2. Band. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn.) Mit 370 Abb.

Der vorliegende Band behandelt die Herstellung der Presskohlen, die Kokerei, besonders die mit Gewinnung der Nebenproducte, die Entgasung und Vergasung der Kohlen, Wassergas, Mischgas, Generatorgas und die Generatorgasfeuerungen, Alles unter eingehender Berücksichtigung auch der wissenschaftlichen Seite dieser Fragen.

Ferd. Fischer: Chemische Technologie des Wassers. 2. Aufl. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn.)

Behandelt besonders das Vorkommen des Wassers und seine Verwendung im Haushalte und in der Industrie.

Ferd. Fischer: Das Wasser, mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer. 3. Aufl. (Berlin, Jul. Springer.)

Diese neue Auflage behandelt sehr eingehend die gewerblichen Abwässer.

Ferd. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker. Anleitung zur Untersuchung und Beurtheilung von Brennstoffen und Feuerungsanlagen. 4. Aufl. (Stuttgart, A. Bergsträsser.)

Diese neubearbeitete Auflage wird im Juni 1901 erscheinen.

Ferd. Fischer: Die menschlichen Abfallstoffe, ihre praktische Beseitigung und landwirthschaftliche Verwerthung. 2. Aufl. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn.) (Wird im Sommer d. J. erscheinen.)

F. Glaser: Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie. (Wiesbaden, C. W. Kreidel.) Pr. 3,20 Mk.

Die kleine Schrift ist jedem Analytiker bestens zu empfehlen.

H. v. Jüptner: Grundzüge der Siderologie. Für Hüttenleute, Maschinenbauer u. s. w., sowie zur Benutzung beim Unterricht bearbeitet. 1. Th.: Constitution der Eisenlegirungen und Schlacken. (Leipzig, A. Felix.) Pr. 13 Mk.

Die Darstellung ist auf die moderne Lösungstheorie aufgebaut; sie ist besonders physikalischen Chemikern und Hüttenleuten zu empfehlen.

H. v. Jüptner und F. Toldt: Chemisch-calorische Untersuchungen über Generatoren und Martinöfen. 2. Aufl. (Leipzig, A. Felix.) Pr. 3,20 Mk.

Beachtenswerthe Arbeit; die Art der Berechnung der Gase nach Gewicht ist aber recht unbequem.

Fr. Jännicke: Geschichte der Keramik. (Leipzig, J. J. Weber.)

G. W. A. Kahlbaum: Friedrich Wöhler. Ein Jugendbildniss in Briefen an H. v. Meyer. (Leipzig, J. A. Barth.) Pr. 2,40 Mk.

Ein schätzenswerther Beitrag zur Geschichte der Chemie.

E. Knövenagel: Praktikum des anorganischen Chemikers. Einführung in die anorganische Chemie auf experimenteller Grundlage. (Leipzig, Veit & Cp.) Pr. geb. 7,80 Mk.

Für Unterrichtslaboratorien bestens zu empfehlen.

A. Ledebur: Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien. 5. Aufl. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn.) Pr. 3 Mk.

Praktisch und gut.

G. Lunge: Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks. 4. umgearbeitete Aufl. von H. Köhler. 2. Bd.: Ammoniak. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn.)

Eine erschöpfende und durchaus empfehlenswerthe Darstellung der heutigen Ammoniakindustrie.

G. Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 3. Bd. (Berlin, Jul. Springer.)

Wenn in den nunmehr vorliegenden drei mächtigen Bänden dieses Werkes auch nicht alle Abschnitte (besonders im 2. Band) gleichwerthig sind, so ist doch hervorzuheben, dass das Ganze weitaus die vollständigste und beste Anlei-

tung zu chemisch-technischen Untersuchungen ist, welche in keinem Untersuchungslaboratorium fehlen sollte.

Aus dem 3. Bande ist als besonders mustergültig hervorzuheben die Untersuchung der Farbstoffe und Faserstoffe von R. Gnehm; ferner die Untersuchung von Zucker, Wein, Bier u. s. w., die Oele und Fette u. dgl.

G. Lunge: Taschenbuch für Sodafabrikation. 3. umgearb. Aufl. (Berlin, Jul. Springer.) Pr. geb. 7 Mk.

Wie nicht anders zu erwarten, sind in der vorliegenden neuen Bearbeitung dieses bekannten und mit Recht geschätzten Taschenbuches alle Fortschritte der Neuzeit auf diesem Gebiete entsprechend berücksichtigt.

P. Mellmann: Chemie des täglichen wirthschaftlichen Lebens. (Leipzig, L. Ruberti.)

H. Moissan: Nachträge zu: Der elektrische Ofen. Deutsche Ausgabe von Th. Zettel. (Berlin, M. Krayn.) Pr. 2 Mk.

Die Nachträge bringen beachtenswerthe Mittheilungen über Metallcarbide und Metallboride.

M. v. Pettenkofer als Chemiker. (Berlin, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel.) Pr. 3 Mk.

Ein beachtenswerther Beitrag zur Geschichte der Chemie mit Biographie Pettenkofer's und verschiedenen photographischen Aufnahmen.

F. Rinne: Das Mikroskop im chemischen Laboratorium. (Hannover, Gebr. Jänecke.) Pr. 4 Mk.

Diese elementare Anleitung zu einfachen krystallographisch-optischen Untersuchungen ist werthvoll für Unterrichtslaboratorien.

F. Peters: Elektrometallurgie und Galvanotechnik. (Wien, A. Hartleben.)

P. Rothwell: The Mineral Industry, its Statistics, Technology and Trade in the United States and Other Countries to the end of 1899. (New-York.)

H. Seipp: Die Wetterbeständigkeit der natürlichen Bausteine und die Wetterbeständigkeitsproben, mit besonderer Berücksichtigung der Dachschiefer. (Jena, Costenoble.) Pr. 15 Mk.

Sehr ausführlich.

A. Stöckhardts Schule der Chemie oder erster Unterricht in der Chemie versinnlicht durch einfache Experimente. 20. Aufl. bearbeitet durch Lassar-Cohn. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn.) Pr. 7 Mk.

Dieses weltbekannte Buch „zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung insbesondere für angehende Apotheker, Landwirthe, Gewerbetreibende u. s. w." erfüllte seine Aufgabe so vortrefflich, dass bereits im J. 1881 die 19. Auflage erschien. Das seit einiger Zeit vergriffene Buch ist nun in zeitgemässer Form von Lassar-Cohn umgearbeitet und wird so auch ferner Anfängern nützlich sein.

Ch. D. Walcott: Twentieth Annual Report of tho United States Geological Survey. (Washington, 1900.)

Dieser statistische Jahresbericht ist — wie immer — ungemein vielseitig und lehrreich.

H. Warnecke: Der Chemiker. (Hannover, Gebr. Jänecke.) Pr. gebunden 4 Mk.

Vorliegendes 4. Heft des Buches der Berufe entspricht seinem Zweck, ein Führer und Berather bei der Berufswahl zu sein, ganz gut.

N. Wender: Die Kohlensäure-Industrie. (Berlin, M. Brandt.)

Entwickelungsgeschichte der Kohlensäureindustrie, wesentlich belletristisch gehalten.

Unfallverhütungsvorschriften, herausgegeben vom Verband der deutschen Berufsgenossenschaften. (Berlin, C. Heymann.)

Statistik.

Salzgewinnung in Deutschland:

Arten der Erzeugnisse	Menge der Gewinnung in Tonnen zu 1000 k		Werth der Gewinnung in 1000 Mk.		Durchschnittswerth für die Tonne	
	1899	1898	1899	1898	1899 Mark	1898 Mark
Mineralsalze.						
Steinsalz	861 123	807 792	3 828	3 389	4,44	4,20
Kainit	1 108 159	1 103 643	15 353	15 343	13,85	13,90
Andere Kalisalze	1 384 972	1 105 212	16 808	14 307	12,14	12,94
Salze aus wässeriger Lösung.						
Kochsalz (Chlornatrium)	571 058	565 683	12 087	12 466	21,17	22,04
Chlorkalium	207 506	191 347	27 205	25 541	131,10	133,48
Chlormagnesium	21 369	19 819	325	291	15,22	14,68
Glaubersalz	79 062	69 111	2 016	1 810	25,50	26,19
Schwefelsaures Kali	26 103	18 853	4 110	3 054	157,46	161,97
Schwefelsaure Kalimagnesia	9 765	13 982	780	1 038	79,90	74,23
Schwefelsaure Magnesia	39 540	30 295	594	491	15,02	16,20
Schwefelsaure Thonerde	37 693	35 366	2 273	2 260	60,29	63,90
Alaun	3 358	4 069	294	364	87,60	89,55

Im Etatsjahre 1899/1900 wurden im ganzen Zollgebiete

	producirt	abgesetzt
Steinsalz aller Art	618 696 t	660 130 t
Siedesalz	571 961	582 872
Viehsalz-Lecksteine	26	24
Pfannensteine	5 178	2 907
andere Salzabfälle	16 709	14 943
Soole	0	0
zusammen	1 212 570	1 260 876
dagegen 1898/99	1 157 046	1 214 120

Der Salzverbrauch im deutschen Zollgebiete (einschl. der vom Ausland bezogenen Salzmengen) betrug im Etatsjahre (t):

	1896/97	1897/98	1898/99	1899/1900
an Speisesalz: einheimischem	395 766	401 003	403 831	417 382
fremdem	19 152	18 996	18 707	19 019
zusammen an Speisesalz	414 918	419 999	422 538	436 401
an anderem Salze: einheimischem	490 541	506 374	534 919	558 129
fremdem	3 433	3 369	3 287	3 069
zusammen an anderem Salz	493 974	509 743	538 206	561 198
Gesammtverbrauch	908 892	929 742	960 744	997 599

Auf den Kopf der Bevölkerung berechnet sich im Etatsjahre 1899/1900 der Verbrauch an Speisesalz auf 7,9 k, an anderem Salz auf 10,1 k, im Gesammtverbrauch auf 18,0 k.

Zu anderen als Speisezwecken wurden verwendet (t):

	1896/97	1897/98	1898/99	1899/1900
1. Zur Viehfütterung	113851	114236	113076	119163
2. Zur Düngung	3195	3652	3399	3492
3. In Soda- u. Glaubersalzfabriken	233736	222045	234773	241423
4. In chemischen u. Farbenfabriken	63961	83622	94903	105736
5. Zur Seifen- u. Kerzenfabrikation	9794	9427	9405	10024
6. In der Lederindustrie . . .	23991	28831	33451	35169
7. In der Metallwaarenindustrie .	26974	32767	32376	23592
8. In der Glas- und Thonwaaren-industrie	2411	2324	2146	2336
9. Sonstige Verwendung in der Technik	16061	12839	14677	20263
Zusammen	493974	509743	538206	561198

Die Einnahmen an Salzzoll und Salzsteuer betrugen im Etatsjahr 1899/1900:

Brutto-Einnahmen an Salzzoll	2097796 Mk.
„ „ „ Salzsteuer	49988534 „
Salzzoll und Salzsteuer zusammen	52086330 Mk.
ab: Ausfuhrvergütung auf gemeinschaftliche Rechnung	23439 „
Netto-Einnahme	52062891 Mk.

Die Stein- und Seesalzproduction der bedeutendsten salzproducirenden Staaten und Gebiete und deren Geldwerth. (Nach Statist. de l'Ind. min. en France 1898, vom Ministerium der öffentl. Arbeiten in Paris.)

Staaten und Gebiete	Jahr	Production t	Werth am Gewinnungsorte durchschnittlich Frcs.	Durchschnittspreis f. d. Tonne Frcs.
Vereinigte Staaten	1898	2 237 000	32 181 000	14,39
Grossbritannien und Irland .	1898	1 909 000	15 627 000	8,18
Japan	1894	1 712 000	17 415 000	10,17
Russland	1896	1 347 000	30 260 000	22,46
Frankreich	1898	999 000	10 576 000	10,58
Indien u. englische Besitzungen in Asien	1897	938 000	6 315 000	6,73
Kleinere deutsche Staaten . .	1898	715 000	7 221 000	10,10
Preussen	1898	616 000	9 925 000	16,11
Spanien	1898	479 000	5 128 000	10,70
Italien	1898	451 000	4 156 000	8,63
Oesterreich	1898	342 000	65 503 000	191,53 [1])
Ungarn	1895	169 000	28 500 000	168,64 [1])
Canada	1898	52 000	1 288 000	24,77
Bayern	1898	39 700	2 311 000	58,20
Griechenland	1898	25 000	1 883 000	75,32
Algerien	1898	21 300	430 000	20,18
Tunis	1898	7 300	166 000	22,71
Kapland und englische Besitzungen in Afrika . . .	1897	10	600	60,00
Gesammt (rund)		12 059 000		

1) Preis des staatlich monopolisirten Salzes einschliesslich der Steuer.

Schwefel in Sicilien:

Jahr	Production	Ausfuhr
1895	352 908 t	364 417 t
1896	379 628 „	406 630 „
1897	443 428 „	427 823 „
1898	465 021 „	462 392 „
1899	521 984 „	493 622 „

Auswärtiger Handel des deutschen Zollgebiets im Jahre 1899 und 1898: (für 1896 und 1897 s. J. 1898, 224). (1 hk = 100 k.)

In der Ordnung des statistischen Waarenverzeichnisses.

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M
Blei und Bleiwaaren . . .	561 819	18541	481 971	13333	413 697	18533	413 160	1698
Droguerie-, Apotheker- u. Farbwaaren .	12 850 801	257833	14 126 038	230027	7 964 484	366582	7 430 441	33995
Davon unorganisch[1]):								
Blei-, Farben- und Pastellstifte . .	1 148	272	859	193	13 489	4098	13 321	466
Maler- und Waschfarben, Tusche .	1 349	142	1 335	140	27 253	3270	22 989	275
Ultramarin . . .	611	40	491	33	43 100	2284	41 202	218
Zündhölzer, Zündkerzchen . . .	3 195	160	5 427	271	18 198	764	21 166	88
Aetzkali	1 328	40	1 652	69	100 057	4002	85 293	298
Aetznatron . . .	12 672	253	5 795	104	38 845	855	50 752	93
Alaun; Thonerde .	1 419	16	1 522	16	254 855	2294	227 647	193
Chlorkalk . . .	3 235	36	1 541	17	174 228	1829	168 136	176
Sprengstoffe . .	223	26	360	42	32 485	3801	31 348	366
Zündwaaren . .	944	76	778	62	14 556	1674	11 460	131
Natron, doppelkohlensaures . . .	1 900	21	2 231	25	8 786	220	9 848	24
Soda, calcinirte .	5 145	49	5 242	47	405 661	3854	371 063	334
Potasche . . .	17 368	521	14 860	416	119 168	3575	134 559	322
Soda, krystallisirte	920	5	2 177	12	17 046	102	19 416	10
Ammoniak, kohlens. und salzs., Salmiakgeist . . .	14 086	845	15 781	868	27 810	1391	27 954	125
Ammoniak, schwefelsaures . . .	288 676	5774	302 536	5143	15 534	311	40 825	69
Arsenik, weisser .	5 250	210	1 789	73	7 764	357	9 658	40
Arsenverbindungen	322	18	75	4	9 257	546	6 942	37
Barytsalze . . .	591	15	818	20	22 742	682	23 365	70
Chlorbaryum . .	23 169	255	23 770	261	24 222	266	30 589	33
Bleiweiss . . .	7 032	253	8 223	263	163 597	6544	164 783	560

1) Besonders angeführt sind hier die Waaren, deren Ein- oder Ausfuhrwerth mindesten 500 000 Mark Werth entsprechen.

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Bleizucker, Bleiessig	712	30	1 294	58	14 035	533	11 189	459
Borax, Borsäure .	25 702	874	25 096	791	28 755	1150	20 093	743
Brom	2	1	—	—	1 086	407	951	357
Bromkalium . .	55	19	67	22	2 608	1095	3 103	1272
Calciumcarbid . .	63 740	2103	—	—	6 363	216	—	—
Chlorkalium . .	4 430	64	4 215	59	1 010 450	14550	962 358	13473
Chlormagnesium .	293	1	521	2	142 380	548	142 363	569
Chlorsaures Kali .	12 971	817	13 270	876	6 804	442	8 107	551
Chromsaures Kali .	5 097	296	6 862	439	6 594	382	6 888	441
Chromsaur. Natron	4 088	172	3 284	148	20 640	867	21 395	963
Eisenalaun, Eisenbeizen	7 766	78	8 823	88	4 716	47	6 986	70
Goldpräparate . .	1,84	72	1,25	40	58,99	2301	60,57	2362
Jod	1 913	4496	2 156	5067	264	647	261	639
Jodkalium . . .	89	111	164	205	1 448	3620	1 352	3380
Kali u. Kalimagnesia, schwefelsaure	5 334	64	9 985	110	328 448	4631	271 048	3388
Knochenkohle . .	68 151	682	61 430	491	31 297	407	29 780	417
Knochenmehl . .	259 852	2599	267 577	2408	109 653	1206	129 515	1295
Kohlensäure . .	189	3	549	11	36 184	651	30 051	601
Kupferfarben . .	436	61	371	48	4 547	537	4 762	514
Lackfarben . . .	29	7	89	22	9 562	669	9 394	658
Manganpräparate .	1 439	180	461	41	7 280	837	7 815	899
Mennige . . .	7 745	263	4 881	144	70 759	2477	78 791	2403
Mineralwasser . .	86 254	2415	73 070	2046	391 883	7838	375 836	7517
Natron, schwefelsaures . . .	75 603	227	78 238	235	381 777	1145	322 507	968
Natron, schwefligsaures . . .	2 132	21	1 244	12	54 954	550	50 199	502
Phosphor . . .	3 767	1224	2 647	1006	1 249	437	882	353
Chilesalpeter . .	5 269 437	77724	4 250 540	61633	139 097	2295	128 838	2126
Kalisalpeter . . .	17 850	652	18 953	692	151 460	5528	109 686	4004
Salpetersäure . .	13 418	309	5 959	137	13 538	311	11 311	260
Salzsäure . . .	33 244	150	34 212	154	130 370	587	133 933	603
Schiesspulver . .	79	11	45	6	26 517	7955	24 921	5233
Schwefel . . .	311 959	2808	302 694	3027	6 203	62	6 522	72
Schwefelsäure . .	125 402	752	90 150	496	373 270	2240	352 415	1938
Silbersalze . . .	20	120	—	—	119	714	—	—
Superphosphat . .	868 768	5647	1 101 040	5725	790 595	5732	728 474	4517
Vitriol, blauer . .	13 839	609	19 466	662	31 298	1408	16 032	545
Zinkasche . . .	42 123	1938	} 36 525	1461	151 606	7580	} 186 741	7096
Lithopon . . .	133	3			43 285	1169		
Zinnober, rother .	88	46	108	50	1 866	1008	2 095	1006
Farbstoffe u. dgl., nicht bes. genannt	13 471	1010	17 437	1308	57 209	11156	50 394	9827
Erzeugnisse, rohe, nicht bes. genannt	93 195	7922	80 787	6867	34 355	5153	28 373	4256
Chemische Fabrikate, nicht bes. genannt . . .	66 256	9938	68 941	10341	224 198	44840	201 402	40280

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Eisen u. Eisenwaaren . . .	8 398 392	107544	5 238 075	68209	15 098 866	424437	16 262 234	36514
Besonders:								
Roheisen . . .	6 126 518	39935	3 845 607	19616	1 820 907	12091	1 878 751	101
Erden, Erze, edle Metalle	73 568 701	499691	61 517 412	511169	56 897 691	237181	54 822 018	31945
Besonders:								
Abraumsalze . .	1 823	5	169	0	3 678 275	7908	3 708 292	704
Roman-, Portland-Cement . . .	625 155	1210	534 755	1271	5 286 768	19825	4 977 800	1866
Kalk, Aetzkalk, Mörtel . . .	2 299 120	3219	2 423 973	5333	849 154	1528	848 918	152
Phosphat . . .	4 074 571	17317	2 709 881	10840	25 043	160	50 997	30
Kaolin, Feldspath, Thon	2 352 329	10036	2 081 860	8351	1 434 061	2916	1 290 815	260
Kryolith	12 674	887	10 364	725	3 122	212	2 611	17
Magnesia . . .	117 331	587	92 085	460	31 188	156	21 300	10
Schwerspath . .	23 794	83	18 893	66	465 000	1628	410 918	143
Bleierze	616 343	12004	628 171	9906	17 027	285	17 977	21
Chromerz . . .	149 146	1312	58 473	453	1 122	10	503	[illegible]
Eisenerze . . .	41 653 722	70248	35 165 772	54484	31 198 776	10596	29 337 336	861
Gold- und Platinaerze	1 481	5206	5 490	5387	51	41	174	83
Kobalt- und Nickelerze	134 686	1286	64 329	614	85	4	151	[illegible]
Kupfererze . . .	41 866	2718	19 102	1269	336 560	5798	228 654	66
Manganerze . .	1 968 252	9063	1 307 105	5263	70 404	421	48 096	29
Schlacken von Erzen	8 927 635	15766	6 851 175	10535	255 649	424	299 318	42
Schwefelkies . .	4 377 322	15044	3 768 168	8738	169 849	329	192 195	37
Silbererze . . .	74 492	5690	69 319	5089	—	—	12	1
Thomasschlacken .	683 054	1902	883 742	1950	1 993 818	6231	1 875 979	5587
Zinkerze . . .	578 801	5816	480 500	3604	251 919	2267	304 079	2281
Erze, nicht bes. genannt	35 615	2671	22 767	1708	1 901	143	210	16
Gold, gemünzt . .	507,69	127481	603,55	151117	485,94	122194	829,92	208244
„ roh . . .	515,39	143794	629,37	175091	48,50	13551	48,51	13525
Pagament, Bruchgold, Bruchsilber	444,63	14895	547,93	18082	0,69	23	0,20	7
Silber, gemünzt .	334,48	2425	401,32	2861	88,22	912	469,32	3931
„ roh . . .	899,30	7284	1047,70	8303	2940,39	23964	3487,33	27811
Glas und Glaswaaren . .	141 709	10495	141 437	10420	1 218 855	42596	1 124 272	39057
Instrumente, Maschinen .	1 504 385	81495	1 011 550	60750	2 832 450	250455	2 322 946	217790
Metalle . . .	849 520	132080	875 792	101889	593 759	127240	549 370	98060
Darunter:								
Aluminium . . .	9 220	1798	11 039	2328	2 301	449	1 246	262
Antimon, metallisches	14 860	1129	17 288	1176	665	51	896	62
Arsen, metallisches	—	—	—	—	168	20	221	22

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
upfer, rohes . .	700914	104083	732905	78846	70614	10395	69716	7542
cheidemünzen, Bruchkupfer .	49922	7013	47196	4614	52168	7219	86856	8571
essing u. Tombak	20960	2226	17326	1365	50589	5416	56367	4477
ickelmetall . .	13912	3339	14669	3447	2950	708	2033	478
uecksilber . . .	5719	2802	5608	2381	231	116	978	423
etroleum . .	10763581	97309	10569041	80173	155778	1857	140281	1341
Darunter:								
raunkohlentheer- u. Schieferöle .	930	9	756	8	88	1	23	0
etroleum, roh .	57853	460	103914	914	54	1	24	0
„ raffinirt	8971750	72794	8896747	60744	10825	127	12726	137
etroleumdestillate	81085	1082	56239	326	36656	669	41090	399
chmieröle, mineralische . . .	1066243	17593	970280	15039	11982	204	13436	215
teine u. Steinwaaren . .	11928023	46259	10939041	37843	6430178	85224	6026980	27935
ohlen u. dgl. .	154369437	157939	147238976	132941	165168761	233551	164825143	206292
Darunter:								
raunkohlen . .	86167511	60317	84501493	55771	209245	146	221547	146
oks	4625767	10351	3325785	6710	21379849	45962	21331789	40791
teinkohlen . .	62204885	85401	58203322	68950	139431737	180185	139892226	159702
orf	113584	98	119547	102	90889	86	88650	80
orfstreu . . .	379475	607	466435	746	34610	69	36849	88
ress- und Torfkohlen . . .	878215	1165	622394	662	4022431	7103	3254082	5485
honwaaren .	2308757	9506	2383183	8244	4647769	64090	4749556	59661
ink und Zinkwaaren . .	239744	12094	243773	10052	667393	37672	677081	31224
inn und Zinnwaaren . .	123581	30796	147165	21602	25833	9118	22451	5826

Autoren-Register.

Sach-Register.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente.

Leipzig, Walter Wigand's Buchdruckerei.


UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06539 7468

